

**REAKTIVITÄT, REGIOCHEMIE UND
STEREOCHEMIE
VON WOLFRAM-CARBEN-KOMPLEXEN
IN [4+2]-CYCLOADDITIONEN**

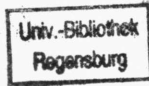
DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
HOLGER ADAM
aus Eschlkam

1994

Di 94/101

86 / VK, 5075, A 193



96352698 ✓

Diese Arbeit wurde angeleitet von:

Prof. Dr. J. Sauer

Promotionsgesuch eingereicht am:

17. Januar 1994

Prüfungsausschuß: Vorsitzender

Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. J. Sauer
Prof. Dr. G. Märkl
Prof. Dr. H. Brunner

Das Kolloquium fand statt am:

15. März 1994

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1992 bis Dezember 1993 am Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

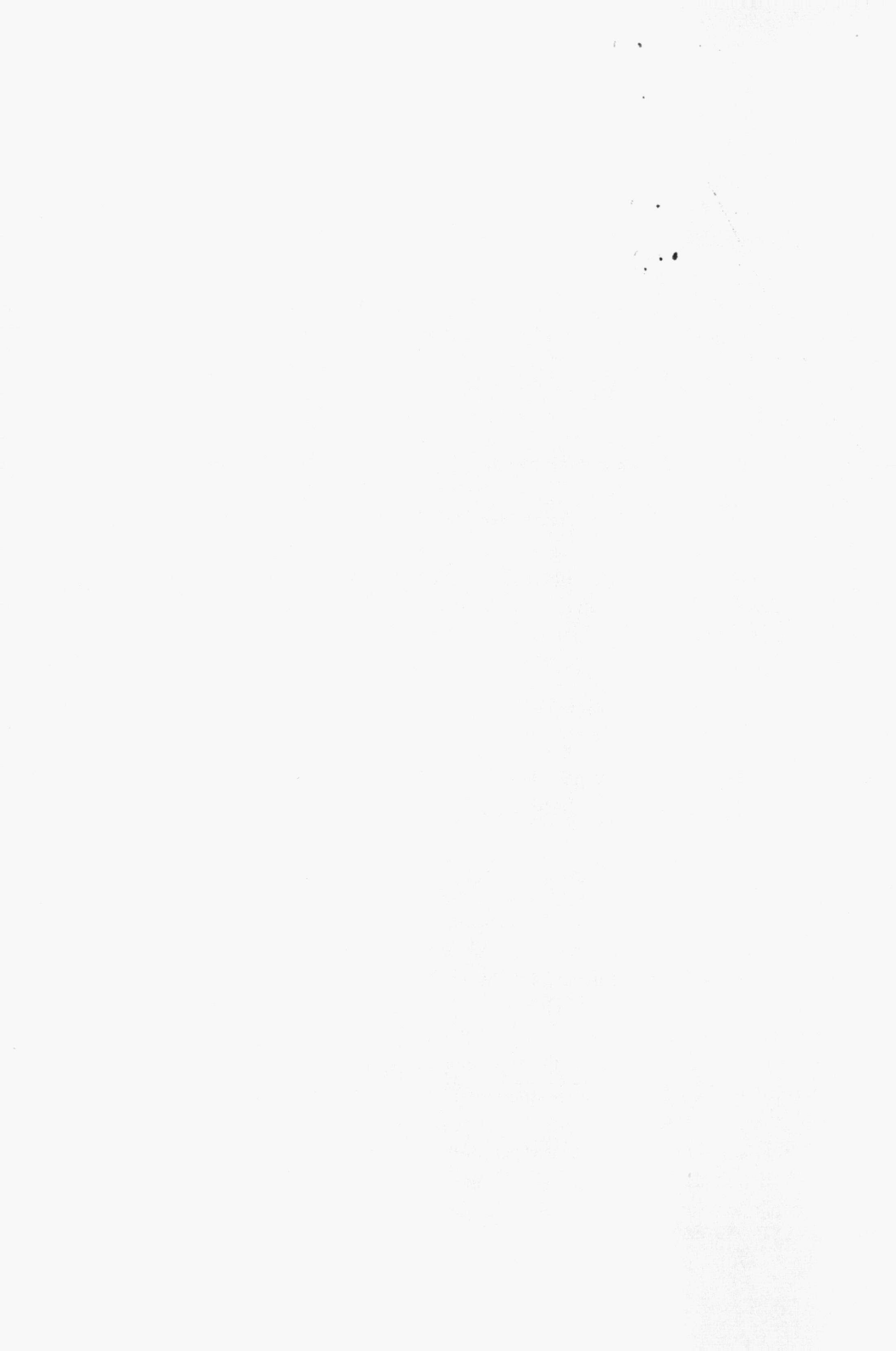
Herrn Prof. Dr. J. Sauer

danke ich sehr herzlich für die zahlreichen wertvollen Anregungen und fachlichen Diskussionen sowie für das stete persönliche Interesse, mit dem er diese Arbeit unterstützte.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern, die am Zustandekommen dieser Arbeit mitgewirkt haben, insbesondere

Herrn Dr. E. Eibler für die Lösung chromatographischer Probleme,
Herrn M. Ploner für seine große Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung von organisatorischen und technischen Problemen,
Frau Dr. Ch. Braig für die CAS-Online-Recherchen,
Herrn Dr. Th. Burgemeister für die Aufnahme der NMR-Spektren,
Herrn E. Fischer und Herrn J. Kiermeier für die Aufnahme der Massenspektren,
Frau I. Esprester, Herrn G. Wandering und Herrn T. Schüller für die Durchführung der Elementaranalysen.

Meinen Laborkollegen Frau Hyun-Sook Kim, Herrn Th. Albrecht, Herrn H. Schuhbauer und Herrn H. Stimmelmayer sowie Herrn Th. Hierstetter danke ich für das sehr gute Arbeitsklima.



*Für
Gertrud und Walter
Leihkauf*

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung	5
2.	PENTACARBONYL[VINYL(METHOXY)CARBEN]- WOLFRAM <u>3</u>	13
3.	DARSTELLUNG DER DIENE	18
3.1.	Darstellung der trans-1-Aryl-1,3-butadiene <u>16a</u> bis <u>16e</u>	18
3.1.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	18
3.1.2.	Beschreibung der Dien-Synthesen	20
3.1.3.	Synthese von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien <u>16a</u>	21
3.2.	Darstellung der 2-Aryl-1,3-butadiene <u>19a</u> bis <u>19c</u>	22
3.2.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	22
3.2.2.	Beschreibung der Dien-Synthesen	24
4.	DARSTELLUNG DER ADDUKTE.....	27
4.1.	Umsetzungen mit den 1-Aryl-1,3-butadienen <u>16a</u> bis <u>16e</u>	27
4.1.1.	Allgemeine Bemerkungen zur Regio- und Stereoselektivität von 1-substituierten Dienen in DIELS-ALDER-Reaktionen ..	27
4.1.2.	Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]- wolfram <u>3</u> mit den 1-Aryl-1,3-butadienen <u>16a</u> bis <u>16e</u>	29
4.1.3.	Zuordnung der Isomeren	33
4.1.4.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse	40

4.2.	Umsetzungen mit den 2-Aryl-1,3-butadienen <u>19a</u> bis <u>19c</u>	50
4.2.1.	Allgemeine Bemerkungen zur Regiochemie von 2-substituierten Dienen in DIELS-ALDER-Reaktionen	50
4.2.2.	Umsetzungen von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]- wolfram <u>3</u> mit den 2-Aryl-1,3-butadienen <u>19a</u> bis <u>19c</u>	51
4.2.3.	Strukturaufklärung von Carben-Cycloaddukt <u>23b</u>	53
4.2.4.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse	62
5.	KINETISCHE MESSUNGEN	68
5.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	68
5.2.	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit den 1-Aryl-1,3-butadienen <u>16a</u> bis <u>16e</u>	69
5.3.	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit den 2-Aryl-1,3-butadienen <u>19a</u> bis <u>19c</u>	72
5.4.	Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit literaturbekannten Daten	74
5.5.	Vergleich der Reaktivitäten von 1- und 2-substituierten Dienen bei der Reaktion mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)- carben]wolfram <u>3</u>	75
5.6.	Reaktivitätsvergleich von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)- carben]wolfram <u>3</u> mit Acrylsäuremethylester <u>4</u> in thermischer und Lewis-Säure-katalysierter Reaktion	78
6.	CARBEN-KOMPLEXE ALS 4π-SYSTEME	82
6.1.	Einführung	82
6.2.	Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclo- hexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u>	86
6.2.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	86
6.2.2.	Darstellung von Cyclohexadien-1-yl-lithium <u>37</u>	87

6.2.3.	Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u>	88
6.3.	Umsetzungen mit möglichen Dienophilen	92
7.	ZUSAMMENFASSUNG.....	99

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	ALLGEMEINE VORBEMERKUNGEN	113
1.1.	Apparative und analytische Methoden.....	113
1.1.1.	Schmelz- und Siedepunkte	113
1.1.2.	Infrarotspektroskopie (IR)	113
1.1.3.	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	113
1.1.4.	Mikroanalyse	114
1.1.5.	Ultraviolettspektroskopie (UV)	114
1.1.6.	UV-Kinetiken.....	114
1.1.7.	Gaschromatographie (GC)	115
1.1.8.	Massenspektrometrie (MS)	115
1.1.9.	Dünnschichtchromatographie (DC)	115
1.1.10.	Säulenchromatographie	115
1.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	116
1.2.1.	Lösungsmittel.....	116
1.2.2.	Chemikalien	117
2.	DARSTELLUNG VON PENTACARBONYL[VINYL-(METHOXY)CARBEN]WOLFRAM <u>3</u>	118
2.1.	Vinyl lithium	118
2.2.	Tetramethylammonium-pentacarbonyl-wolframacylat <u>11</u>	119
2.3.	Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u>	120

3.	DARSTELLUNG DER 1-ARYL-1,3-BUTADIENE	
	<u>16a</u> BIS <u>16e</u>.....	122
3.1.	Vorstufen.....	122
3.1.1.	3-Chlor-N,N-dimethylpropylamin	122
3.1.2.	3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid	123
3.2.	1-Phenyl-1,3-butadien <u>16c</u>	124
3.2.1.	1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol <u>13c</u>	124
3.2.2.	1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-buten <u>14c</u>	125
3.2.3.	4-[Phenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammonium- iodid <u>15c</u>	126
3.2.4.	1-Phenyl-1,3-butadien <u>16c</u>	127
3.3.	1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien <u>16b</u>	129
3.3.1.	1-(p-Methylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol <u>13b</u>	129
3.3.2.	1-(p-Methylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten <u>14b</u>	130
3.3.3.	4-[p-Methylphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl- ammoniumiodid <u>15b</u>	130
3.3.4.	1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien <u>16b</u>	131
3.4.	1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien <u>16d</u>	133
3.4.1.	1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol <u>13d</u>	133
3.4.2.	1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten <u>14d</u>	134
3.4.3.	4-[m-Fluorphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl- ammoniumiodid <u>15d</u>	135
3.4.4.	1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien <u>16d</u>	136
3.5.	1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>16e</u>	137
3.5.1.	m-Trifluormethylbenzaldehyd <u>12e</u>	137
3.5.2.	1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1- butanol <u>13e</u>	139
3.5.3.	1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1- buten <u>14e</u>	141
3.5.4.	4-[m-Trifluormethylphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl ammoniumiodid <u>15e</u>	142
3.5.5.	1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>16e</u>	143

3.6.	1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a	144
3.6.1.	Allylmagnesiumchlorid	144
3.6.2.	1-(p-Methoxyphenyl)-3-buten-1-ol	145
3.6.3.	1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a	146
4.	UMSETZUNGEN DER 1-ARYL-1,3-BUTADIENE	
	<u>16a BIS 16e</u>	148
4.1.	Umsetzungen von 1-Phenyl-1,3-butadien 16c	148
4.1.1.	Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien 16c mit Penta- carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3	148
4.1.1.1.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	150
4.1.1.2.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromato- graphie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung ...	151
4.1.2.	Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien 16c mit Acrylsäure- methylester 4 (thermisch)	152
4.1.3.	Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien 16c mit Acrylsäure- methylester 4 (Lewis-Säure-katalysiert)	155
4.2.	Umsetzung von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a	156
4.2.1.	Umsetzung von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3	156
4.2.2.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	157
4.2.3.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromato- graphie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung ...	158
4.3.	Umsetzungen mit 1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien 16b	159
4.3.1.	Umsetzungen von 1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien 16b mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3	159
4.3.2.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	160
4.3.3.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromato- graphie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung ...	161
4.4.	Umsetzungen von 1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien 16d	162
4.4.1.	Umsetzung von 1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien 16d mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3	162
4.4.2.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	163

4.4.3.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung ...	164
4.5.	Umsetzung von 1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>16e</u>	165
4.5.1.	Umsetzung von 1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>16e</u> mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u>	165
4.5.2.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	166
4.5.3.	Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung ...	167
5.	DARSTELLUNG DER 2-ARYL-1,3-BUTADIENE	
	<u>19a</u> BIS <u>19c</u>.....	168
5.1.	Aniliniumhydrobromid	168
5.2.	2-Phenyl-1,3-butadien <u>19b</u>	169
5.2.1.	Methyl-phenyl-vinyl-carbinol <u>18b</u>	169
5.2.2.	2-Phenyl-1,3-butadien <u>19b</u>	170
5.3.	2-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>19c</u>	172
5.3.1.	m-Trifluormethyl-acetophenon <u>17c</u>	172
5.3.1.1.	1-(m-Trifluormethylphenyl)-ethanol	172
5.3.1.2.	m-Trifluormethyl-acetophenon <u>17c</u>	173
5.3.2.	Methyl-(m-trifluormethylphenyl)-vinyl-carbinol <u>18c</u>	175
5.3.3.	2-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>19c</u>	176
5.4.	2-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien <u>19a</u>	177
6.	UMSETZUNGEN DER 2-ARYL-1,3-BUTADIENE	
	<u>19a</u> BIS <u>19c</u>.....	179
6.1.	Umsetzungen von 2-Phenyl-1,3-butadien <u>19b</u>	179
6.1.1.	Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-butadien <u>19b</u> mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u>	179
6.1.2.	Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	181
6.1.3.	Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-butadien <u>19b</u> mit Acrylsäuremethylester <u>4</u> (thermisch)	182

6.2.	Umsetzung von 2-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien <u>19a</u> mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u>	184
6.3.	Umsetzung von 2-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien <u>19c</u> mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u>	186
7.	CARBEN-KOMPLEXE ALS 4π-SYSTEME	188
7.1.	Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]-wolfram <u>33</u>	188
7.1.1.	Trifluormethansulfonsäure-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-ester <u>35</u>	188
7.1.2.	Tributyl-(1,3-cyclohexadien-1-yl)zinn <u>36</u>	190
7.1.3.	Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]-wolfram <u>33</u>	192
7.2.	Umsetzungen mit möglichen Dienophilen	195
7.2.1.	Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u> mit 1-Dimethylamino-acetylen <u>39</u> ...	195
7.2.2.	Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u> mit 1-Dimethylamino-propin	197
7.2.3.	Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u> mit 1-Diethylamino-propin	198
7.2.4.	Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram <u>33</u> mit Cyclooctin	199
8.	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN	201
8.1.	Durchführung der Messungen	201
8.1.1.	Vorbemerkungen	201
8.1.2.	Experimentelles	201
8.2.	Auswertung	202
8.2.1.	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	202
8.2.2.	Bestimmung des Substituenteneinflusses	204
8.3.	Zusammenstellung der Meßergebnisse für die trans-1-Aryl-1,3-butadiene <u>16a</u> bis <u>16e</u>	207

8.3.1.	Tabellarische Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram <u>3</u> mit den trans-1-arylsubstituierten-1,3-Butadienen <u>16a</u> bis <u>16e</u> in Dioxan bei 30°C	207
8.3.2.	Substituentenabhängigkeit für die Reaktion von Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u> mit verschiedenen substituierten trans-1-Aryl-1,3-butadienen <u>16a</u> bis <u>16e</u> in Dioxan bei 30°C.....	210
8.4.	Zusammenstellung der Meßergebnisse für die 2-Aryl-1,3-butadiene <u>19a</u> bis <u>19c</u>	212
8.4.1.	Tabellarische Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram <u>3</u> mit den 2-Aryl-1,3-butadienen <u>19a</u> bis <u>19c</u> in Dioxan bei 30°C.....	212
8.4.2.	Substituentenabhängigkeit für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram <u>3</u> mit verschiedenen substituierten 2-Aryl-1,3-butadienen <u>19a</u> bis <u>19c</u> in Dioxan bei 30°C.....	214
	LITERATURVERZEICHNIS	216
	FORMELÜBERSICHT	222

ALLGEMEINER TEIL

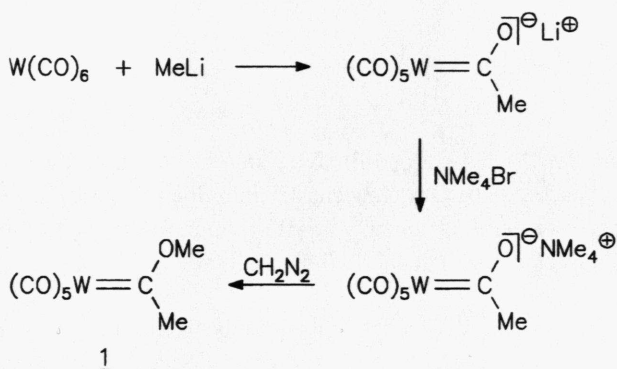
KAPITEL 1

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. EINLEITUNG

E.O. FISCHER und A. MAASBÖL gelang 1964 erstmals die Darstellung eines Übergangsmetall-Carben-Komplexes [1] durch nucleophile Addition von Methyl- bzw. Phenyllithium an Wolframhexacarbonyl. Das entstandene orangegelbe Anion, kann als Tetramethylammoniumsalz gefällt und durch Diazomethan methyliert werden (Schema 1).

Schema 1: Erste Darstellung eines Übergangsmetall-Carben-Komplexes



Damals waren sich E.O. FISCHER und A. MAASBÖL bezüglich der Struktur noch nicht absolut sicher. Sie vermuteten jedoch richtig, daß es

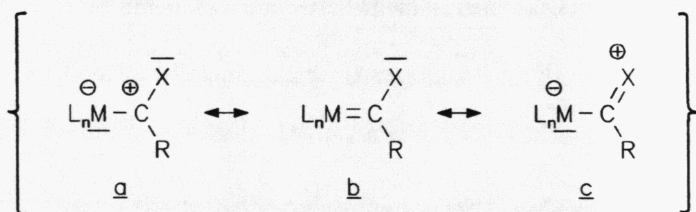
[1] E.O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. **76**, 645 (1964)

sich bei der Verbindung um ein an einen W(CO)_5 -Rest gebundenes Methoxy-methyl-carben handelt, wie eine von O.S. MILES und A.D. REDHOUSE [2] kurze Zeit später durchgeführte Röntgenstrukturanalyse beweisen konnte.

In der Folgezeit war die neue Verbindungsklasse der Übergangsmetall-Carben-Komplexe schnell etabliert und fand große Beliebtheit bei den Chemikern.

Im Jahre 1967 konnten wiederum E.O. FISCHER und A. MAASBÖL [3] in einer weiteren Veröffentlichung die Verbindungen der beiden Homologen Chrom und Molybdän vorstellen sowie erstmals näher auf die Bindungsverhältnisse eingehen. Durch Einordnung der Bindungslängen, Bestimmung des Dipolmomentes und Auswertung der IR-Banden entwickelten sie eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse, die auch heute noch ihre Gültigkeit besitzt [4].

Abbildung 1: Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Carben-Komplexen [4]



Man kann die Metall-Carben-Bindung durch verschiedene Resonanzstrukturen beschreiben. Das Gewicht der einzelnen Resonanzstrukturen a bis c hängt von der jeweiligen π -Donatorfähigkeit der Substituenten M (Metall), X (Heteroatom) und R (Alkyl, Aryl) ab.

- a) Resonanzstruktur a zeigt ein typisches Merkmal von Fischer-Carben-Komplexen, nämlich ein positiviertes Carben-Kohlenstoff-

[2] O.S. Miles und A.D. Redhouse, Angew. Chem. **77**, 1142 (1965)

[3] E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967)

[4] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, "Organometallchemie", 3. durchgesehene Auflage, 1. korrigierter Nachdruck, S.256, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1993

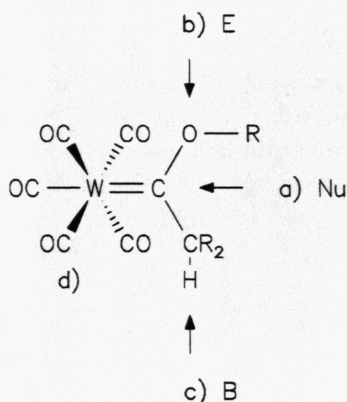
atom und ein Metall, daß eine negative Ladung trägt. Zur Stabilisierung des Komplexes ist es daher wichtig, daß die Liganden L eine gute π -Akzeptorfähigkeit aufweisen (in der Regel CO).

- b) Resonanzstruktur b bringt die Metall-Carben-Kohlenstoff Bindung am deutlichsten zum Ausdruck ($M(d_{\pi})-C(p_{\pi})$ -Beitrag).
- c) Resonanzstruktur c macht den wichtigen Einfluß des Heteroatoms auf die Stabilität des Carben-Komplexes deutlich ($C(p_{\pi})-X(p_{\pi})$ -Wechselwirkung).

Mit Hilfe der MO-Theorie läßt sich die Carben-Bindung als Überlappung der besetzten d-Orbitale des Metalls, mit den leeren p_{π} -Orbitalen am Carben-Kohlenstoff beschreiben.

Nachdem die Existenz der Carben-Komplexe gesichert, sowie die Bindungsverhältnisse geklärt waren, stellte sich die Frage nach dem Reaktionsverhalten der Übergangsmetall-Carben-Komplexe. In **Abbildung 2** werden die allgemein möglichen Reaktionen von Fischer-Carben-Komplexen dargestellt.

Abbildung 2: Reaktionsmöglichkeiten der Fischer-Carben-Komplexe
[5] [6]



- [5] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissel, U. Schubert, K. Weiss, Carbene Complexes in Organic Synthesis, in Transition Metall Carbene Complexes, Verlag Chemie, Deerfield Beach, Florida 1984
 [6] K.H. Dötz, Angew. Chem. **96**, 573 (1984)

- a) Charakteristisch ist die Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffs, dieser ist bevorzugter Angriffspunkt für Nucleophile (Nu).
- b) Demgegenüber werden Elektrophile am carbengebundenen Heteroatom koordiniert (E).
- c) Aufgrund der Acidität α -ständiger CH-Gruppen des Carbenliganden (bei Alkyl-Carben-Komplexen) kann es durch Basen (B) zur Deprotonierung und somit zur Bildung von Carbenmetall-Anionen kommen. Diese können wiederum mit Elektrophilen verknüpft werden.
- d) Carbonyle können durch andere Liganden ersetzt werden.

Bei der Erforschung der Chemie dieser neuen Verbindungsklasse stellte sich u.a. die Frage, inwieweit das elektrophile, carbeniumionähnliche Carben-Kohlenstoffatom nicht nur durch die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung vom Übergangsmetall und den freien Elektronenpaaren des Heteroatoms, sondern auch von den p_{π} -Elektronen eines ungesättigten Substituenten stabilisiert wird.

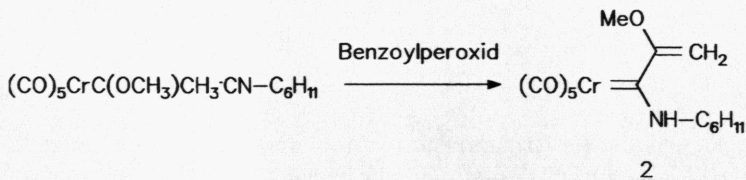
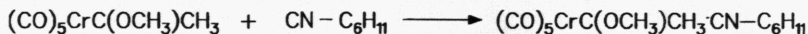
Die Untersuchungen zeigten, daß die Vinyl-Gruppe nur induktiv zur Stabilisierung beiträgt [7].

Die erste Darstellung eines solchen α,β -ungesättigten Carben-Komplexes gelang 1968 E.O. FISCHER und R. AUMANN [8] (**Schema 2**). Bei der Reaktion von Benzoylperoxid mit einem Addukt aus Pentacarbonyl-[methyl(methoxy)carben]chrom und Cyclohexylisonitril erhält man Verbindung 2.

[7] J.W. Wilson und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem. **57**, C63 (1973)

[8] E.O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **101**, 954 (1968)

Schema 2: Erste Darstellung eines α,β -ungesättigten Carben-Komplexes [8]



In weiteren Veröffentlichungen von J.A. CONNOR und E.M. JONES (1971) [9] sowie E.O. FISCHER und J.W. WILSON (1973) [7], wurde die Synthese von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]chrom (Mo, W) beschrieben (siehe **Schema 5**, Kapitel 2.).

Verbindungen dieses Typs zeigten in Untersuchungen der letzten Zeit einige, zum Teil überraschende Ergebnisse, die eine nähere Betrachtung in Bezug auf Regiochemie, Stereochemie und Kinetik der Vinyl-alkoxy-carben-Komplexe in [4+2]-Cycloadditionen interessant erscheinen lassen.

Auf diese Ergebnisse wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

1.2. PROBLEMSTELLUNG

Zunächst soll auf die Analogie in der Struktur zwischen Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 und Acrylsäuremethylester 4 hingewiesen werden.

[9] J.A. Connor und E.M. Jones, J. Chem. Soc. (A), 1974 (1971)

Abbildung 3: Vergleich zwischen Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)-carben]wolfram 3 und Acrylsäuremethylester 4



Betrachtet man die Resonanzstruktur c) (Abbildung 1, S. 2) und setzt $X = \text{OCH}_3$, so erinnert die Auswirkung dieses $p_\pi p_\pi$ -Doppelbindungsanteils auf die $\text{O}-\text{C}_{\text{Carben}}$ Bindungslänge an den $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ Abstand in Estern [3]. Ebenso wie die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei den Estern vermag die $\text{L}_n\text{M}=\text{C}$ -Gruppierung bei den Carben-Komplexen Elektronen aufzunehmen. Kann man nun von dieser Analogie in der elektronischen Struktur auf ein entsprechend paralleles Reaktionsverhalten schließen?

Schon früh stellte E.O. FISCHER diese allgemeine Analogie auch im Reaktionsverhalten fest, womit die Frage mit "ja" zu beantworten ist. Wir wollen uns hier aber nur auf den Vergleich mit dem Acrylsäuremethylester 4 beschränken ($\text{R} = \text{Vinyl}$ in Abbildung 1, S. 2).

Arbeiten der letzten Jahre zeigen, daß die für Acrylsäuremethylester 4 typische, meist unerwünschte, Polymerisationsneigung auch für die entsprechenden α,β -ungesättigten Carben-Komplexe bekannt ist (D.W. Macomber [10]). Eine weitere typische Reaktion von Acrylsäuremethylester ist die Michael-Addition. Auch sie ist für α,β -ungesättigte-Carben-Komplexe bekannt (C.P. CASEY [11]).

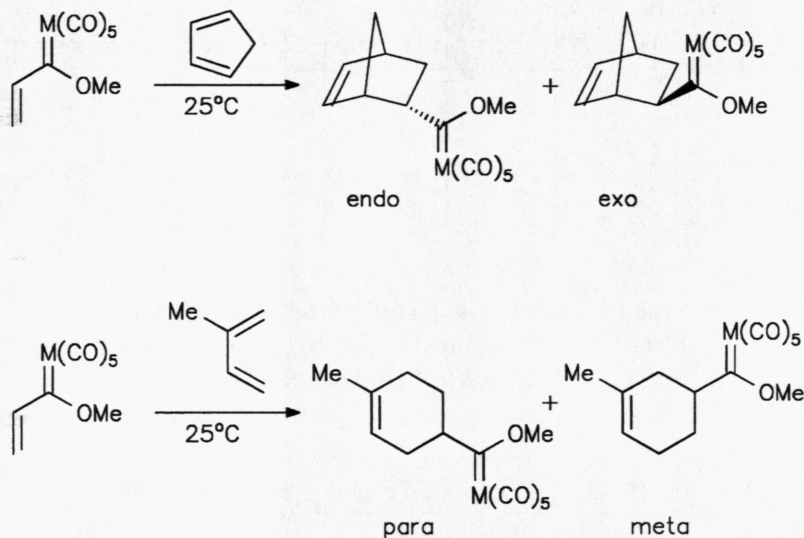
Die Verwendung von Acrylsäuremethylester 4 in [4+2]-Cycloadditionen ist seit langem bekannt. DIELS-ALDER-Reaktionen von Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]-Komplexen wurden in den letzten Jahren intensiv hinsichtlich ihrer präparativen Möglichkeiten untersucht. Dabei ergaben sich einige interessante Ergebnisse.

[10] D.W. Macomber, M.H. Hung, M. Liang, A.G. Verman und P. Madhukar, *Macromolecules* **21**, 1187 (1988)

[11] C.P. Casey und W.R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **16**, 391 (1977)

W.D. WULFF und D.C. Yang [12] konnten 1983 erstmals über DIELS-ALDER-Reaktionen von Vinyl-Carben-Komplexen berichten. **Schema 3** zeigt diese ersten Umsetzungen. Es handelt sich um die Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Isopren als unsymmetrischen, acyclischen Vertreter und Cyclopentadien als sehr reaktiven, cyclischen Vertreter möglicher Diene.

Schema 3: Erste [4+2]-Cycloadditionen von Isopren und Cyclopentadien mit $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)



Diese ersten Ergebnisse waren hinsichtlich aller Kriterien, die für präparativ nutzbare Reaktionen wichtig sind, sehr ermutigend. **Tabelle 1** und **Tabelle 2** zeigen, daß die Carben-Komplexe in Bezug auf Regio- und Stereoselektivität, sowie Ausbeute und Reaktivität, die Reaktionen mit Acrylsäuremethylester weit übertreffen [13] und vergleichbar mit durch Lewis-Säuren katalysierten Reaktionen [14] [15] sind.

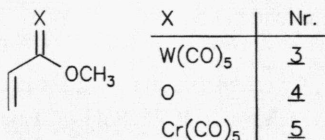
[12] W.D. Wulff und D.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6726 (1983)

[13] I.N. Nazarov, Y.A. Titov und I.A. Kuznetsova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 1412 (1959)

[14] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **31**, 1121 (1966)

[15] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **31**, 2032 (1966)

Tabelle 1: Stereoselektivität und Reaktivität bei der Umsetzung der Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-Komplexe 3 und 5, sowie Acrylsäuremethylester 4 mit Cyclopentadien



X	Kat.	Zeit	Temp.	Ausbeute	endo/exo
O	-	7h	30°C	-	78:22
O	AlCl ₃	1h	30°C	-	94:6
Cr(CO) ₅	-	3min	25°C	78%	94:6
W(CO) ₅	-	3min	25°C	93%	93:7

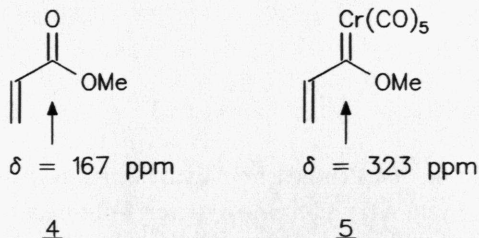
Tabelle 2: Regioselektivität und Reaktivität bei der Umsetzung der Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-Komplexe und Acrylsäuremethylester 4 mit Isopren

X	Kat.	Zeit	Temp.	Ausbeute	para/meta
O	-	7mon	20°C	54%	70:30
O	AlCl ₃	3h	20°C	50%	95:5
Cr(CO) ₅	-	3h	25°C	70%	92:8
Mo(CO) ₅	-	1h	25°C	61%	94:6
W(CO) ₅	-	3h	25°C	87%	91:9

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 und Acrylsäuremethylester 4 erklärt den Unterschied in der Reaktivität [16].

[16] W.D. Wulff, in "Advances in Metal-Organic Chemistry", L.S. Liebeskind (Hrsg.), Jai Press Inc., London 1989

Abbildung 4: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von Pentacarbonyl[vinyl-(methoxy)carben]chrom 5 und Acrylsäuremethylester 4



Die enorm hohe chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffs weist auf eine carbeniumionähnliche Struktur hin (vgl. Resonanzstruktur a, Abb. 1, S. 2). Aufgrund des stark elektronenanziehenden Effektes in Nachbarschaft zum 2π -System kommt es zur Erhöhung der Reaktivität bei normalen DIELS-ALDER-Reaktionen. Die hohe Acidität α -ständiger C-H-Gruppen bei Carben-Komplexen zeigt den elektronenanziehenden Effekt ebenfalls an [16].

In einer weiteren Veröffentlichung im Jahre 1990 konnten W.D. WULFF und Mitarbeiter [17] eine umfassende Studie mit zehn untersuchten Carben-Komplexen und elf Dienen vorstellen.

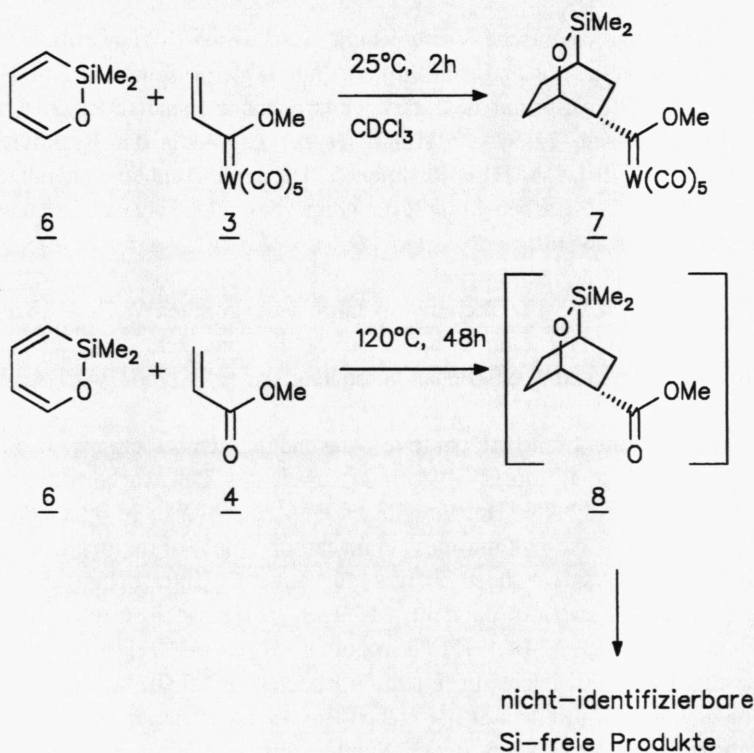
Wichtig für eine breite präparative Anwendung der Übergangsmetall-Carben-Komplexe ist die Transformierbarkeit des Pentacarbonylmetall-Fragments der Addukte. Hierfür gibt es eine Anzahl von Möglichkeiten [17], wobei die Abspaltung des Pentacarbonylmetall-Fragments unter Bildung des entsprechenden Esters für unsere Untersuchungen die interessanteste Reaktion darstellt, da man so zu den esteranalogen Addukten gelangt. Mit DMSO oder $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ist diese Abspaltung relativ leicht in guten Ausbeuten möglich, so daß alle Voraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz von Pentacarbonyl[vinyl-(methoxy)carben]wolfram 3 als ein Synthon für Acrylsäuremethylester 4 in [4+2]-Cycloadditionen gegeben sind.

[17] W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray und D.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **112**, 3642 (1990)

Zu klären bleibt noch, wann die Verwendung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion vorzuziehen ist. Hierbei ist ein Punkt ausschlaggebend, der in der bisherigen Ausführung noch nicht beachtet wurde:

Fischer-Carben-Komplexe ermöglichen Umsetzungen mit Dienen, die empfindliche Gruppen enthalten, wohingegen es bei der Reaktion unter Lewis-Säure-Katalyse zur Zersetzung oder Polymerisation der Diene kommt. Ein Beispiel ist in **Schema 4** zu sehen:

Schema 4: Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 und Acrylsäuremethylester 4 mit dem Silapyran 6



Versuche, die Reaktion thermisch oder mit Lewis-Säure-Katalyse durchzuführen, sind aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Eduktes bzw. des Adduktes gescheitert [17].

Ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit war die Untersuchung, inwieweit Carben-Komplexe als 4π -Systeme in DIELS-ALDER-Reaktionen Verwendung finden können. W.D WULFF [18] und K.H. DÖTZ [19] zeigten vor kurzem an einigen Beispielen, daß dies möglich ist. Näheres hierzu in Kapitel 6.

Ziel dieser Arbeit war es die Reaktivität, Regio- und Stereochemie von Übergangsmetall-Carben-Komplexen in DIELS-ALDER-Reaktionen zu untersuchen. Dabei ergeben die hier erarbeiteten Ergebnisse zusammen mit denen aus der Dissertation von Th. ALBRECHT [20] ein mechanistisches Gesamtbild welches eine Einordnung dieser Reaktionen in die Klasse der normalen DIELS-ALDER-Reaktionen ermöglicht.

Die Problemstellung stellt sich im einzelnen wie folgt dar:

- ▲ Darstellung unterschiedlich substituierter 1-Aryl- und 2-Aryl-1,3-butadiene
- ▲ Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reaktion mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 als Test-Dienophil
- ▲ Bestimmung der Substituentenabhängigkeit nach Hammett
- ▲ Einordnung der Reaktivität in DIELS-ALDER-Reaktionen mit Hilfe bekannter kinetischer Daten
- ▲ Vergleich der Reaktivität mit der von Acrylsäuremethylester 4 (thermisch, sowie Lewis-Säure-katalysiert) bei arylsubstituierten Dienen anhand eines exemplarischen Vertreters.

[18] S.L.B. Wang und W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **112**, 4550 (1990)

[19] K.H. Dötz, R. Noack und K. Harms, Tetrahedron **46**, 1235 (1990)

[20] Th. Albrecht, Dissertation Universität Regensburg, 1992

- ▲ Untersuchung des stereo- und regiochemischen Verlaufs der Additionsreaktion und Vergleich mit den Ergebnissen aus der Umsetzung mit Acrylsäuremethylester 4 anhand eines exemplarischen Vertreters.
- ▲ Einbau eines Carben-Komplexes in ein 4π -System und Umsetzung mit möglichen Dienophilen
- ▲ Gesamtbetrachtung unter Einbeziehung der Ergebnisse von Th. ALBRECHT [20].

KAPITEL 2

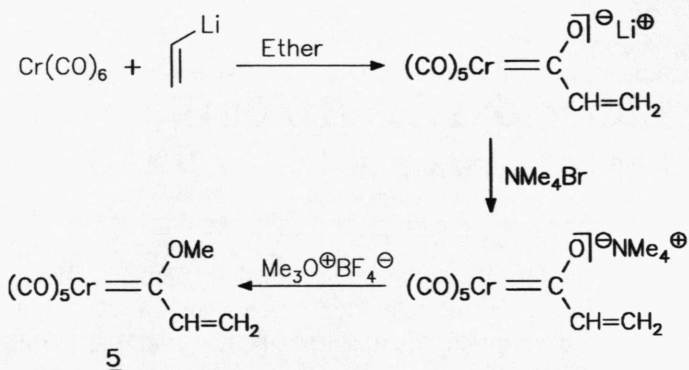
PENTACARBONYL[VINYLM(METHOXY)-CARBEN]WOLFRAM **3**

Die Entscheidung für Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** als geeignetes Dienophil für die folgenden Untersuchungen wurde aufgrund zweier Vorgaben getroffen. Zum einen fällt der Wolfram-Verbindung unter den Metallen der 6. Nebengruppe (Chrom, Molybdän und Wolfram) die größte Beständigkeit zu, zum anderen wurden erste mechanistische Untersuchungen am Arbeitskreis von Th. ALBRECHT [20] mit dieser Verbindung durchgeführt.

Die Synthesestrategie für Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** ist im wesentlichen noch die, wie sie allgemein zur Darstellung von Carben-Komplexen erstmals von E.O. FISCHER und A. MAASBÖL [1] und speziell für die Synthese des ersten α,β -ungesättigten Carben-Komplexes von J.A. CONNOR und E.M. JONES [9], verwendet wurde:

Bei der Reaktion von in Ether gelöstem Vinylbromid mit tert.-Butyllithium bei -78°C erhält man durch Halogen-Metall-Austausch Vinylolithium. Dieses tropft man zu einer Suspension von Chromhexacarbonyl in Ether und erhält das gut lösliche Lithiumsalz des Carben-Komplexes. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstandes in sauerstofffreiem Wasser, kann das Anion als Tetramethylammoniumsalz gefällt werden. Das orangefarbene Tetramethylammoniumsalz wird nun durch Aufnahme in Methylenchlorid mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat unter Zugabe von Wasser bei -40°C methyliert. Der Carben-Komplex **5** konnte bei dieser ersten Darstellung in 18%iger Ausbeute erhalten werden.

Schema 5: Erste Darstellung eines Vinyl-alkoxy-Carben-Komplexes von J.A. CONNOR und E.M. JONES [9]



In den letzten zehn Jahren wurde diese Reaktion von verschiedenen Gruppen untersucht, um einmal die Ausbeute zu verbessern und um herauszufinden, welche Nebenprodukte entstehen.

W.D. WULFF und Mitarbeiter [12] beschrieben 1983 in ihrer ersten Veröffentlichung zu DIELS-ALDER-Reaktionen von Carben-Komplexen, die Darstellung der drei homologen Vinyl-Carben-Komplexe mit Chrom, Molybdän und Wolfram als Übergangsmetall. Die Vorgehensweise war analog der von E.O. FISCHER und J.W. WILSON [7] für die Chromverbindung 1973. Sie verzichteten, im Gegensatz zu J.A. CONNOR und E.M. JONES [9], auf die Isolierung des Anions als Tetramethylammoniumsalz und setzten das Lithiumsalz direkt mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat um. Die Ausbeuten lagen zwischen 20% und 35%. Eine weitere Darstellung in der Literatur [21] aus dem Jahr 1987 gibt nur eine mäßige Ausbeute von 10% an.

D.W. Macomber und Mitarbeiter [22] lieferten erst 1989 wichtige Erkenntnisse zum Verständnis der Reaktion. Für die zuvor genannten Verfahren konnten sie neben dem gewünschten Carben-Komplex **3** (25-30% Ausbeute) die Verbindung **9** in 20-30%iger Ausbeute isolieren. Sie

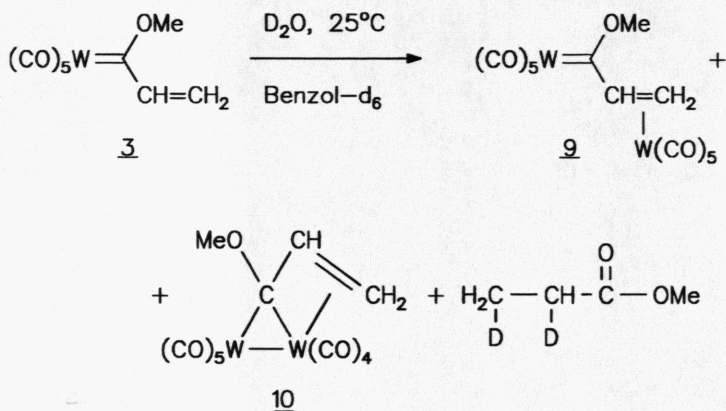
[21] A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler und J.C. Daran, J. Organomet. Chem. **323**, 353 (1987)

[22] D.W. Macomber, M. Liang, P. Madhukar und A.G. Verma, J. Organomet. Chem. **361**, 187 (1989)

wiesen durch folgenden Versuch nach, daß die wäßrigen Bedingungen während der Methylierung für die Entstehung des π -Komplexes 9 maßgebend sind (Schema 6).

Versetzt man eine Lösung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 in Benzol- d_6 mit deuteriertem Wasser, so kann man nach einigen Tagen folgende Verbindungen nachweisen.

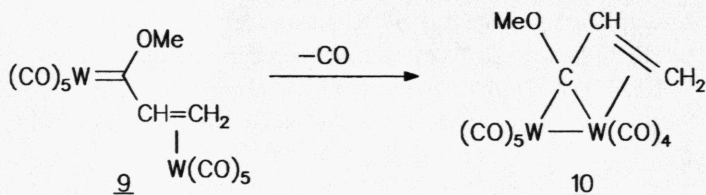
Schema 6: Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit D_2O in Benzol- d_6



Es gilt also die Bildung von Verbindung 9 und 10 zu erklären:

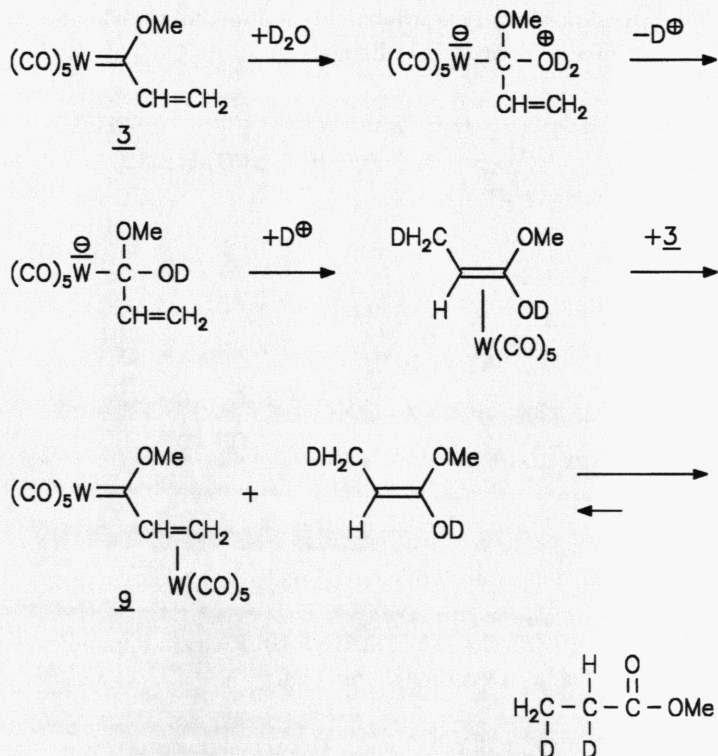
Die Bildung von 10 schreibt D.W. MACOMBER einem intramolekularen Ringschluß von 9 unter Decarbonylierung zu.

Schema 7: Bildung von 10 aus 9 unter Decarbonylierung



Das Auftreten des π -Komplexes **9** und des Propionsäuremethylesters kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden:

Schema 8: Mechanismus der Bildung von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{W}(\text{CO})_5$ **9 aus $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH=CH}_2]$ **3** unter wäßrigen Bedingungen**

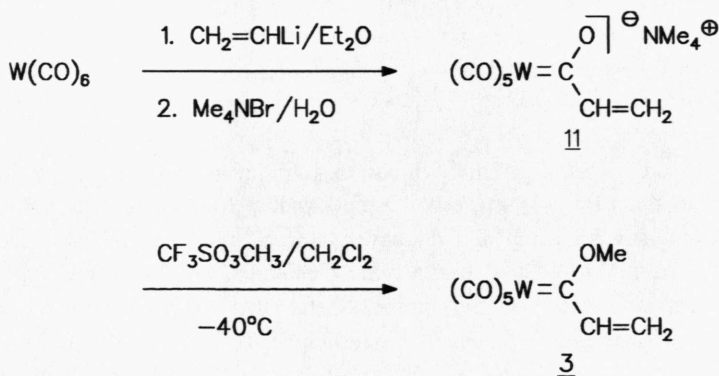


Wie gezeigt werden konnte, gilt es also, bei der Methylierung die wäßrigen Bedingungen zu vermeiden. Eine mögliche Reaktion beschreibt W.D. WULFF [17]. Durch Verwendung von Fluorsulfonsäuremethylester als Methylierungsmittel konnte die Ausbeute bis auf 53% gesteigert werden.

[17] W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray und D.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **112**, 3642 (1990)

Die Methode der Wahl, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist eine von D.W. MACOMBER [22] entwickelte zweistufige Synthese, in der Trifluormethansulfonsäuremethylester anstelle von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat als Methylierungsmittel verwendet wird (Schema 9). In dieser Synthese greift D.W. MACOMBER auf die Möglichkeit zurück, das Carben-Komplex-Anion als Tetramethylammoniumsalz zu isolieren. Dies gelingt in 50%iger Ausbeute und hat den Vorteil, daß man die über mehrere Wochen unter Stickstoff im Gefrierschrank lagerfähige Vorstufe aufbewahren und nach Bedarf zum Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 methylieren kann. Die Methylierung erfolgt sauber, so daß eine Chromatographie zur Reinigung des Komplexes nicht erforderlich ist. Die von D.W. MACOMBER angegebene erhöhte Polymerisationsstabilität konnte jedoch nicht bestätigt werden. In der Regel wurde der Komplex nach der Darstellung sofort weiter verwendet. Nach wenigen Wochen im Gefrierschrank hatte sich nahezu die gesamte Verbindung zu einem absolut unlöslichen orangefarbenen Polymeren umgesetzt [10].

Schema 9: Darstellung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 nach D.W. MACOMBER [22] unter Vermeidung wäßriger Reaktionsbedingungen



In eigenen Versuchen schwankten die Ausbeuten an Tetramethylammoniumpentacarbonylwolframacylat 11 zwischen 37% und 58%. Die Methylierung konnte mit 50-60%iger Ausbeute reproduziert werden.

KAPITEL 3

DARSTELLUNG DER DIENE

3.1. DARSTELLUNG DER TRANS-1-ARYL-1,3-BUTADIENE 16a BIS 16e

3.1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

J. DREXLER [23] konnte in seiner Dissertation das Syntheseprinzip für 1,1-Diaryl-1,3-butadiene von T. HOLM [24] erfolgreich auf die Darstellung der trans-1-Aryl-1,3-butadiene übertragen (**Schema 10**). Damit steht ein Syntheseverfahren zur Verfügung, das eine breite Substituentenvariation am aromatischen Ring zuläßt (Ausnahme: p-OMe, siehe hierzu Kapitel 3.1.3.). Mit dieser Synthesesequenz gelang J. DREXLER erstmals die Darstellung der Diene mit p-NMe₂, m-F, m-Cl und m-CF₃ Substituenten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese der Diene mit S = p-Me, H, m-F und m-CF₃ reproduziert (siehe **Tabelle 3**).

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die gewünschten Diene nur als trans-Isomere vorliegen. Andere Methoden, wie z.B. die Reaktion substituierter Benzaldehyde mit Allyltriphenylphosphoniumbromid nach Wittig, oder mit Allylmagnesiumbromid in einer Grignard-Reaktion, sind nicht geeignet, da hier häufig auch cis-Diene entstehen, die für die kinetischen Messungen hinderlich sind. Eine weitere Methode, nach der O. GRUMMITT [25] [26] erstmals die unsubstituierte

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

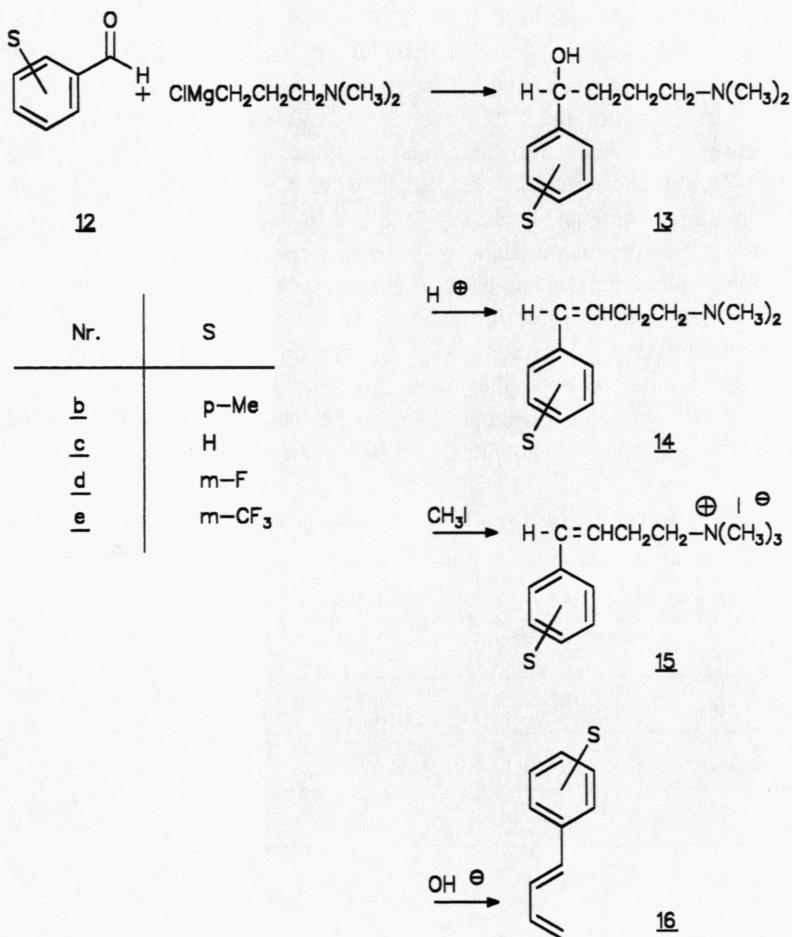
[24] T. Holm, Acta Chem. Scand. **17**, 2437 (1963)

[25] O. Grummitt und E.J. Becker, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 771

[26] O. Grummitt und F.J. Christoph, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3479 (1951)

Verbindung 16c darstellen konnte, liefert, wie Ch. RÜCKER [27] zeigen konnte, ebenfalls geringe Anteile an cis-Isomeren.

Schema 10: Reaktionsschema zur Darstellung der trans-1-Aryl-1,3-butadiene 16b bis 16e



3.1.2. Beschreibung der Dien-Synthesen

Ausgangspunkt der Synthese sind die entsprechend substituierten Benzaldehyde 12b bis 12e. Diese werden in einer Grignard-Reaktion mit 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid nach dem Verfahren von A. MARXER [28] und G.E. BONVINCIO [29] umgesetzt (**1.Stufe**). Die so erhaltenen 1-Aryl-4-N,N-dimethylamino-1-butane 13b bis 13e werden ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt mit einer Mischung aus konz. Salzsäure und konz. Essigsäure im Verhältnis 1:3 dehydratisiert (**2.Stufe**). Auf dieser Stufe der Reaktionsfolge wird bereits die spätere trans-Konfiguration im Dien festgelegt. In der **3.Stufe** werden die 1-Aryl-4-N,N-dimethylamino-1-butene 14b bis 14e mit Methyljodid zu den quartären Ammoniumsalzen 15b bis 15e methyliert. Bei den Trimethylammoniumsalzen handelt es sich um gut reinigbare, stabile, kristalline Verbindungen, die als lagerfähige Vorstufen für die Dien-Darstellung sehr gut geeignet sind. In der letzten Stufe (**4.Stufe**) der Synthesesequenz können die Diene 16b bis 16e relativ einfach und schnell, in guten Ausbeuten, durch eine Hofmann-Eliminierung im alkalischen aus den Ammoniumsalzen freigesetzt werden.

Tabelle 3: Dargestellte trans-1-Aryl-1,3-butadiene

Dien	S	Ausbeute *)
<u>16a</u>	p-OMe **)	20 %
<u>16b</u>	p-Me	20 %
<u>16c</u>	H	32 %
<u>16d</u>	m-F	17 %
<u>16e</u>	m-CF ₃	26 %

*) Ausbeute über alle Stufen, bezogen auf die subst. Benzaldehyde

**) Siehe 3.1.3.

[28] A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209E (1941)

[29] G.E. Bonvincio, H.G. Arlt, K.M. Pearson und R.A. Hardy, J. Org. Chem. **26**, 2383 (1961)

Bei den Dienen handelt es sich um empfindliche Verbindungen, die unter Stickstoff über Trockeneis aufbewahrt werden. Beim Stehenlassen an Luft färben sich die Diene gelbbraun, beim Erwärmen polymerisieren bzw. dimerisieren sie. Erst kürzlich konnten J. MULZER und Mitarbeiter [30] die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Dimerisierung unterschiedlich substituierter Aryl-1,3-diene bestimmen.

Für die präparativen Umsetzungen, sowie kinetische Messungen wurden die Diene durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Eine ausführliche Diskussion bezüglich des stereospezifischen Verlaufs der Diensynthesen kann bei J. DREXLER [23] nachgelesen werden.

3.1.3. Synthese von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a

Dien 16a ließ sich nicht nach der in 3.1.2. angegebenen Methode darstellen, so daß auf eine andere Synthesemöglichkeit ausgewichen werden mußte.

Die erste Veröffentlichung zur Synthese des p-methoxy-substituierten Diens findet sich bei E. BRAUDE, E. JONES und E. STERN [31]. Dieser Artikel gibt einen Hinweis auf eine noch frühere Literaturstelle, nämlich einem Patent von 1932 [32], jedoch werden dort keine näheren Angaben gemacht. Beim Verfahren nach E. BRAUDE setzt man Crotonaldehyd mit der Grignardverbindung aus der Reaktion von p-Bromanisol mit Magnesium um und dehydratisiert den entstandenen Alkohol mit KHSO_4 als sauren Katalysator.

O. GRUMMITT und J. SPLITTER [33] setzten p-Anisaldehyd mit Allylmagnesiumchlorid um. Die Dehydratisierung des Carbinols erfolgte wiederum unter KHSO_4 -Katalyse (siehe auch [34]). Die Darstellung führte J. DREXLER [23] in einer ähnlichen Weise, analog [35] und [36] (**Schema 11**), durch.

[30] J. Mulzer, U. Kühl, G. Huttner und K. Evertz, Chem. Ber. **121**, 2231 (1988)

[31] E.A. Braude, E.R.H. Jones und E.S. Stern, Soc. 1087 (1947)

[32] Knorr, D.R.-P. 544388; Chem. Abstr. **26**, 2467 (1932)

[33] O. Grummitt und J. Splitter, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3924 (1952)

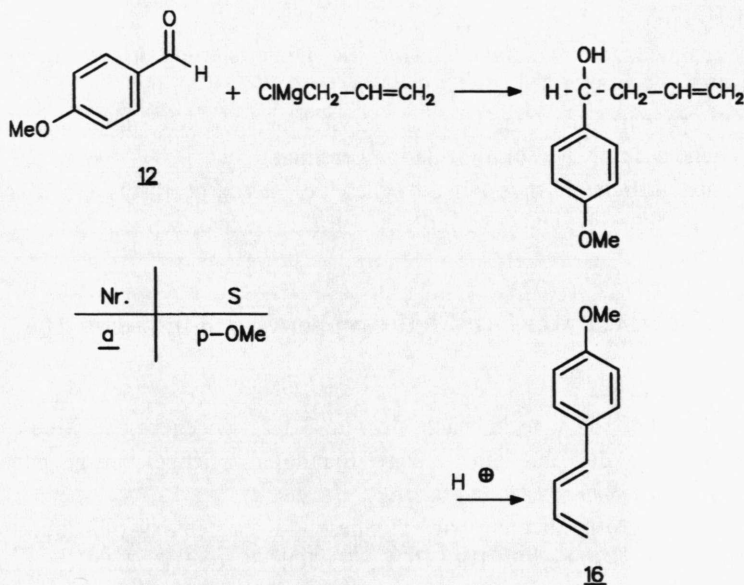
[34] M.M. Radcliffe und W.P. Weber, J. Org. Chem. **42**, 297 (1977)

[35] J.J. Eisch und G.R. Husk, J. Org. Chem. **31**, 589 (1966)

[36] C.A. Stewart, J. Org. Chem. **28**, 3320 (1963);

J. Am. Chem. Soc. **84**, 117 (1962)

Schema 11: Reaktionsschema zur Darstellung von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a



Als Katalysator wurde p-Toluolsulfonsäure verwendet. In der Reihe der hergestellten Diene handelt es sich nur beim p-methoxysubstituierten Dien um einen Feststoff.

3.2. DARSTELLUNG DER 2-ARYL-1,3-BUTADIENE 19a BIS 19c

3.2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Die Synthese der 2-Aryl-1,3-butadiene 19a bis 19c erfolgte nach der Methode von C.S. MARVEL und R.G. WOOLFORD [37]. Nachdem H. NORMANT [38] zuvor zeigen konnte, daß Vinylmagnesiumbromid in

[37] C.S. Marvel und R.G. Woolford, J. Org. Chem. **23**, 1658 (1958)

[38] H. Normant, Compt. rend. **239**, 1510 (1954)

Tetrahydrofuran als Lösungsmittel dargestellt und gehandhabt werden kann, konnten C.S. MARVEL und R.G. WOOLFORD eine neue Synthese für 2-Phenyl-1,3-butadien 19a vorstellen:

Sie setzten Vinylmagnesiumbromid [39] mit Acetophenon in Tetrahydrofuran zum Methylphenylvinylcarbinol 18a in 75%iger Ausbeute um. In früheren Arbeiten [40] konnte der Alkohol 18a nur schwierig durch Reaktion von Acetophenon mit der Di-Grignard-Verbindung des Acetylens, anschließende Hydrolyse und Pd-katalysierte Hydrierung [41] erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung besteht noch in der Reaktion von Methylvinylketon mit Phenylmagnesiumbromid [42].

Im zweiten Schritt erfolgt die Dehydratisierung des Carbinols 18a durch Destillation über Aniliniumhydrobromid zum Dien. Die Ausbeute gibt C.S. MARVEL mit 61% an, was eine Gesamtausbeute von 46% ergibt. Andere Methoden zur Darstellung von 2-Phenyl-1,3-butadien 19a [43] [44] [45] haben den Nachteil, daß die Synthese über mehrere Stufen oder nur in schlechten Ausbeuten verläuft.

[39] D. Seyferth und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **79**, 515 (1957)

[40] Yu.S. Zal'kind und A.P. Ivanov, J. Gen. Chem. **11**, 803 (1941); Chem. Abstr. **36**, 3790 (1942)

[41] Kh.V. Bal'yan, J. Gen. Chem. **24**, 501 (1954); Chem. Abstr. **49**, 6174 (1955)

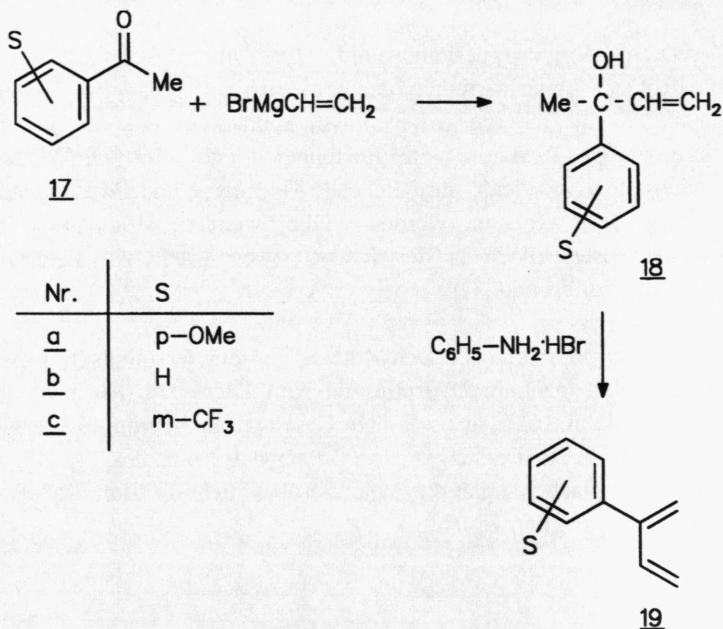
[42] A.I. Lebedeva und V.A. Shlyakova, J. Gen. Chem. **19**, 1290 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1054 (1950)

[43] H.J. Backer und J. Strating, Rec. trav. chim. **53**, 539 (1934)

[44] C.C. Price, F.L. Benton und C.J. Schmidle, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2860 (1949)

[45] O. Grummitt und H. Leaver, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1595 (1952)

Schema 12: Reaktionsschema zur Darstellung der 2-Aryl-1,3-butadiene 19a bis 19c



3.2.2. Beschreibung der Dien-Synthesen

Die substituierten Acetophenone 17a bis 17c werden in einer Grignard-Reaktion mit Vinylbromid in Tetrahydrofuran zu den Carbinolen 18a bis 18c umgesetzt. Die unsubstituierte Verbindung (S = H) 18b, kann ebenso wie die m-CF₃-substituierte Verbindung 18c, wie in der Literatur beschrieben, durch Destillation gereinigt werden. Jedoch kommt es beim Versuch, die p-OMe-substituierte Spezies durch Destillation zu reinigen, bereits zur Dehydratisierung und damit zur Bildung des Diens 19a.

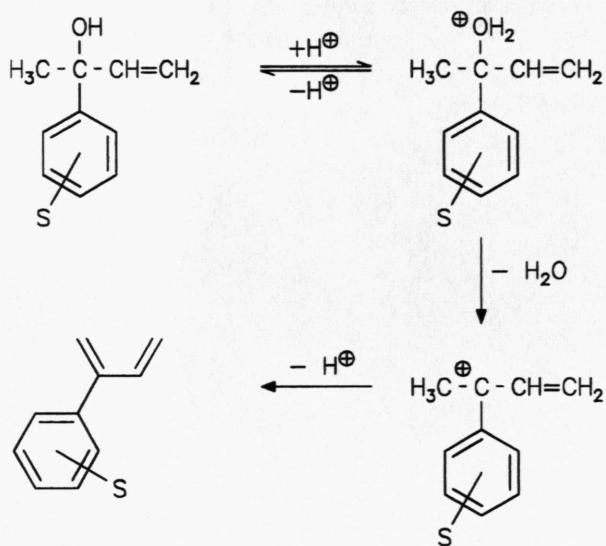
Für die unsubstituierte Verbindung 18b gelingt die Wasserabspaltung entsprechend der Literaturangabe durch Erhitzen des Carbinols auf 100-150°C in Gegenwart katalytischer Mengen Aniliniumhydrobromid binnen weniger Minuten. Das Dien wird, in dem Maße wie es entsteht, aus der

heißten Reaktionsmischung abdestilliert und in einem, mit Trockeneis gekühlten Kolben aufgefangen. Bei der Dehydratisierung zeigt der Alkohol der m-CF₃-Verbindung **18c** eine Besonderheit:

Die Dehydratisierung erfordert eine Reaktionszeit von 10 Stunden, was zur teilweisen Zersetzung des Eduktes und des Produktes und somit zu Ausbeuteverlusten führt.

Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liefert der Mechanismus für die Wassereliminierung. Die experimentellen Daten weisen auf einen E-1-Mechanismus hin (**Schema 13**). Das heißt, man erwartet für p-ständige Substituenten am Phenylring mit +M-Effekt (p-OMe) eine Erleichterung der Wasserabspaltung, da diese die Carbeniumion-Zwischenstufe stabilisieren. Umgekehrt destabilisieren Substituenten mit elektronenanziehenden Effekt (m-CF₃) die Zwischenstufe und erschweren daher die Reaktion, was sich in den Reaktionsbedingungen verdeutlicht.

Schema 13: Mechanismus der Wasserabspaltung nach dem E-1-Mechanismus



Bei den 2-Aryl-1,3-butadienen handelt es sich, wie schon bei den 1-Aryl-1,3-butadienen, um äußerst empfindliche Verbindungen, die unter Stickstoff auf Trockeneis gelagert werden müssen. Dien 19c konnte erstmals dargestellt werden.

Tabelle 4: Dargestellte 2-Aryl-1,3-butadiene

Dien	S	Ausbeute ^{*)}
<u>19a</u>	p-OMe	18 %
<u>19b</u>	H	32 %
<u>19c</u>	m-CF ₃	12 %

^{*)} nicht optimierte Ausbeute über alle Stufen, bezogen auf die entsprechenden Acetophenone

Mit der Ausbeute von 32% für 19b konnte annähernd die Literaturausbeute [37] von 46% erreicht werden. Die Ausbeuten für 19a und 19c liegen zum einen aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen (19a) und zum anderen wegen der drastischen Reaktionsbedingungen für die Bildung von 19c unter denen des unsubstituierten 2-Phenyl-1,3-butadiens 19b.

KAPITEL 4

DARSTELLUNG DER ADDUKTE

4.1. UMSETZUNGEN MIT DEN 1-ARYL-1,3-BUTADIENEN 16a BIS 16e

4.1.1. Allgemeine Bemerkungen zur Regio- und Stereoselektivität von 1-substituierten Dienen in DIELS-ALDER-Reaktionen

Bei der [4+2]-Cycloaddition von 1-substituierten Dienen mit unsymmetrischen Dienophilen kann es prinzipiell zur Bildung von vier Isomeren Addukten kommen. Dabei handelt es sich um zwei ortho-(cis/trans)- und um zwei meta-(cis/trans)-Isomere. In **Schema 14** wird dies allgemein anhand der Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3, als Vertreter eines unsymmetrischen Dienophils, mit 1-substituierten Dienen verdeutlicht.

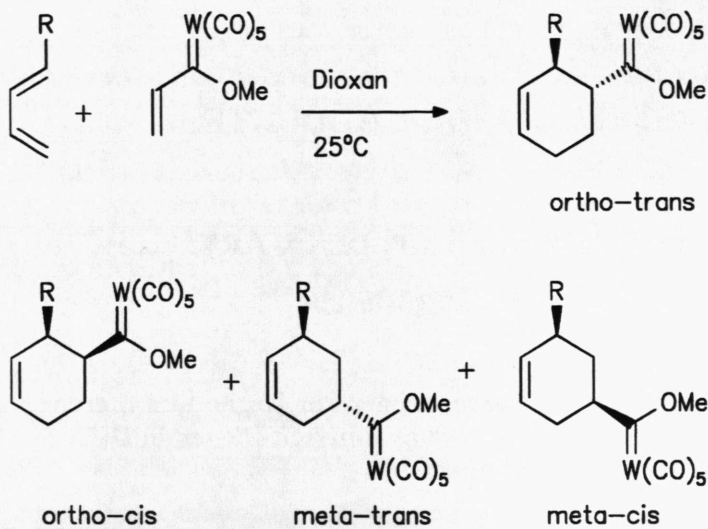
In dieser Arbeit handelt es sich bei R um substituierte Phenylreste. Der Substituent R im Dien hat einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht dagegen auf die Orientierung [46]. 1-Substituierte Diene bilden unabhängig vom Substituenten bevorzugt ortho-Isomere. Eine Erklärung der Regiochemie ist mit Hilfe der FMO-Theorie möglich [47].

Bei den ortho-Isomeren wiederum ist das cis-Isomere stark bevorzugt.

[46] J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967)

[47] J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980)

Schema 14: Darstellung der möglichen Isomeren bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3 mit 1-substituierten 1,3-Butadienen**



Wichtig in diesem Zusammenhang ist der Einfluß der Lewis-Säure-Katalyse auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Isomerenverteilung. P. YATES und P. EATON [48] untersuchten erstmals dieses Katalyse-Phänomen bei DIELS-ALDER-Reaktionen. In der Folgezeit beschäftigten sich die Arbeitsgruppen um T. INUKAI [49] [14] [15] [50] und J. SAUER [51] [52] ausführlich mit dem Einfluß von Lewis-Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie Regio- und Stereoselektivität in [4+2]-Cycloadditionen.

Die Ergebnisse zeigten, daß die Lewis-Säure-Katalyse nicht nur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch einen Einfluß auf das Verhältnis der gebildeten Isomeren zur Folge hat. Bei den 1-substituierten Dienen bilden sich in nahezu allen Fällen ausschließlich die ortho-cis-Isomeren als Hauptprodukte.

[48] P. Yates und P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4436 (1960)

[49] T. Inukai und M. Kasai, J. Org. Chem. **30**, 3567 (1965)

T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **32**, 872 (1967)

T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **35**, 1342 (1970)

[50] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **36**, 924 (1971)

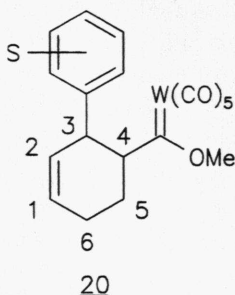
[51] J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem. Ber. **97**, 3208 (1964)

[52] J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Lett. **7**, 731 (1966)

4.1.2. Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den 1-Aryl-1,3-butadienen 16a bis 16e

Die Reaktionen der Diene 16a bis 16e mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 wurden in absolutem Dioxan unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Reaktionsverlauf konnte durch die Farbveränderung der Reaktionsmischung von rot, der Farbe von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3, nach gelb, der Farbe der Cycloaddukte, verfolgt werden.

Tabelle 5: Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den Dienen 16a bis 16e in Dioxan bei Raumtemperatur



Dien Nr.	S	Addukt Nr.	Ausbeute	Reaktionszeit
<u>16a</u>	p-OMe	<u>20a</u>	100%	5 Tage
<u>16b</u>	p-Me	<u>20b</u>	92%	4 Tage
<u>16c</u>	H	<u>20c</u>	100%	9 Tage
<u>16d</u>	m-F	<u>20d</u>	85%	7 Tage
<u>16e</u>	m-CF ₃	<u>20e</u>	77%	7 Tage

Die Ausbeuten sind für jedes Addukt sehr gut. Die Reaktionszeit gibt nur einen ersten groben Anhaltspunkt für den Gang der Reaktionsgeschwindigkeit und darf besonders bei 16c/20c nicht überbewertet werden, da bei diesem ersten Versuch die Reaktion sicher schon früher beendet war.

Die Produkte wurden als Isomerengemische durch Säulenchromatographie isoliert und als solche auch charakterisiert, um, wie im Kapitel 4.1.4. beschrieben, die bei den Cycloadditionen entstandenen Isomerenverhältnisse bestimmen zu können.

Eine zusammenfassende Darstellung der ^1H -NMR-Daten kann **Tabelle 6** entnommen werden.

Ein Vergleich der Daten zeigt die große Ähnlichkeit der ^1H -NMR-Spektren für die verschiedenen Addukte. Besonders wichtig hierbei ist die nahezu identische chemische Verschiebung der Singulets für die Methoxygruppen der einzelnen Isomere. So kann man, wie wir im Kapitel 4.1.3. sehen werden, jedem der fünf Addukte für die Methoxygruppe im Bereich von $\delta = 3.98\text{--}4.05$ ppm das ortho-cis-Isomere zuordnen. Entsprechend wird dem Signal bei $\delta = 4.66\text{--}4.68$ das ortho-trans-Isomere zugeordnet. Nur Verbindung 20d zeigt bei den Spektren der Carbenaddukte einen weiteren Peak, dem das meta-cis-Isomere zugeschrieben wird.

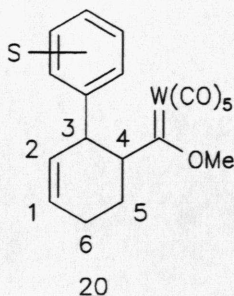
Für die spätere Bestimmung der Isomerenverhältnisse ist es ferner wichtig, daß sich die Signale der Methoxygruppen für die ortho-Isomeren deutlich voneinander absetzen.

Aufgrund des komplexen Spektrums und der Tatsache, daß ein Isomerengemisch vorliegt, können keine Kopplungskonstanten bestimmt werden. Das heißt, mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums konnte zunächst keine eindeutige Zuordnung der Isomeren (ortho-cis/trans, meta-cis/trans) getroffen werden.

Die Zuordnung erfolgte indirekt und wurde in **Tabelle 6** vorweggenommen.

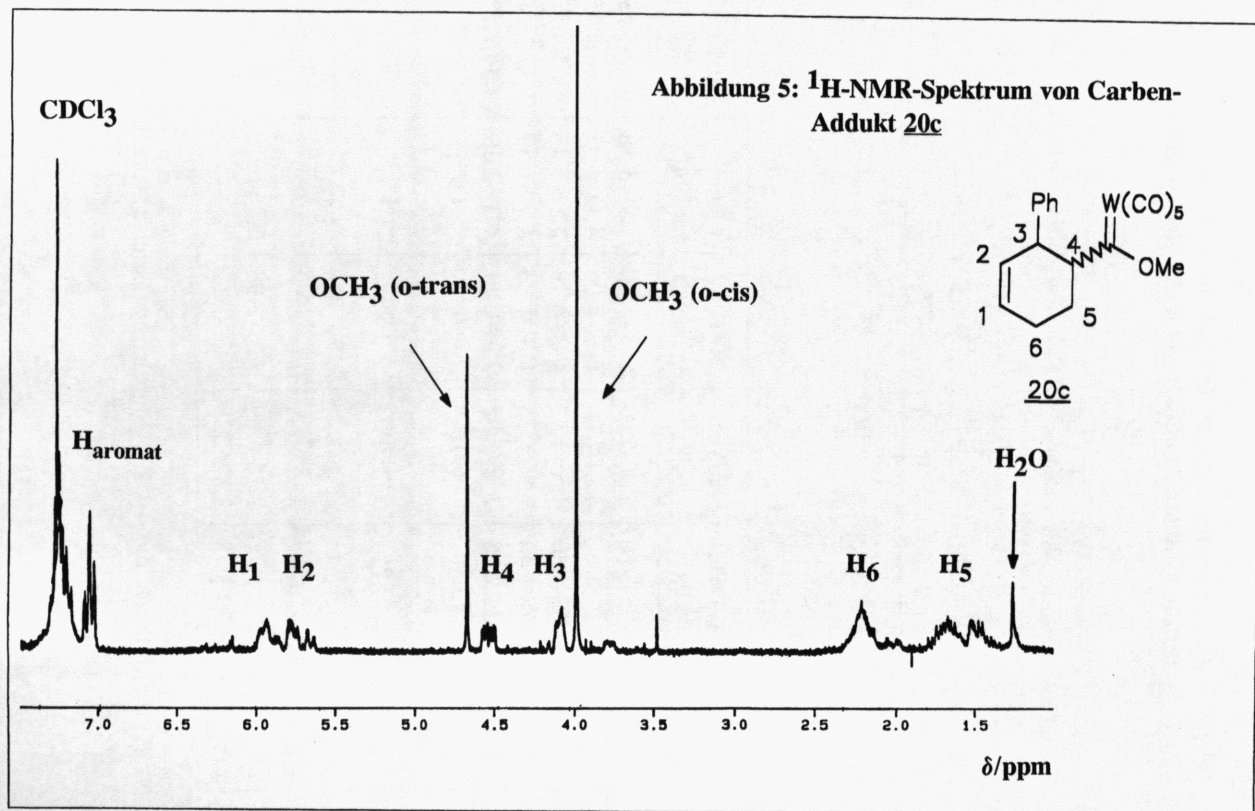
Das folgende Kapitel beschreibt die Vorgehensweise bei der Zuordnung. In **Abbildung 5** ist das ^1H -NMR-Spektrum von Addukt 20c ($\text{S} = \text{H}$) zu sehen.

Tabelle 6: Zusammenstellung der ^1H -NMR-Daten (250 MHz, CDCl_3) für die Addukte 20a bis 20e (Angabe der chemischen Verschiebungen δ in ppm)



S Addukt	p-OMe <u>20a</u>	p-Me <u>20b</u>	H <u>20c</u>	m-F <u>20d</u>	m-CF ₃ <u>20e</u>
$\delta\text{H}_1/\text{H}_2$	5.95-5.60	5.96-5.60	6.00-5.60	5.99-5.58	6.12-5.58
δH_3	-*)	4.14-4.00	4.14-4.04	4.11-4.05	4.16-4.05
δH_4	4.57-4.40	4.55-4.47	4.60-4.48	4.56-4.48	4.64-4.52
δH_5	1.78-1.40	1.81-1.36	1.81-1.36	1.79-1.59	1.77-1.61
δH_6	2.33-2.08	2.36-1.93	2.32-2.11	2.35-2.10	2.34-2.12
δOMe (ortho-cis)	4.05	4.02	3.98	4.05	4.02
δOMe (o-trans)	4.66	4.66	4.66	4.67	4.68
δOMe (meta-cis)	-	-	-	4.42	-
$\delta\text{H}_{\text{aromat}}$	7.00-6.77	7.18-6.89	7.37-6.98	7.26-6.78	7.53-7.31
$\delta\text{H}_{\text{Subst.}}$	3.79/3.75	2.32/2.28	-	-	-

*) H_3 wird durch die starken Signale im Bereich von 4.1-3.6 ppm verdeckt;



4.1.3. Zuordnung der Isomeren

Wie in Abschnitt 4.1.1. bereits erwähnt, entstehen bei DIELS-ALDER-Reaktionen von 1-substituierten Dienen mit unsymmetrischen Dienophilen häufig Isomerengemische, wobei das ortho-cis-Isomere das Hauptisomere darstellt.

Die Zuordnung der isomeren Addukte, die bei der Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit 1-arylsubstituierten Dienen entstehen, erfolgt, wie unter 4.1.2. bereits angedeutet, auf indirektem Weg und wird im folgenden genau wiedergegeben:

Wie in Kapitel 1.1. dargestellt, soll Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram **3** als Estersynthone für den Acrylsäuremethylester **4** eingesetzt werden. Es ist daher erforderlich, das $W(CO)_5$ -Fragment durch Oxidation mit $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ abzuspalten. Auf diese Weise erhält man die identischen Cycloaddukte wie bei der thermischen Reaktion von Acrylsäuremethylester **4** mit den entsprechenden Dienen (vgl. **Schema 15**).

Die Isomerenverhältnisse der Addukte unterscheiden sich bei den verschiedenen Darstellungsmethoden voneinander. Die thermische Reaktion von 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** mit Acrylsäuremethylester **4** wurde bereits 1959 von I.N. NAZAROV, Yu.A. TITOV und A.I. KUZNETSOVA [53] untersucht. Sie konnten zeigen, daß es sich beim Hauptisomeren um das ortho-cis-Addukt handelt. Arbeiten von J.K. STILLE und Mitarbeiter [54] [55] sowie V. YEDIDIA und C.C. LEZNOFF [56] lieferten genaue 1H -NMR-Daten für alle vier möglichen Isomeren.

Ein Vergleich der 1H -NMR-Spektren des oxidierten Carben-Komplexes **22c** (**Abbildung 7**) mit dem Spektrum des Adduktes **21** (**Abbildung 6**) aus der thermischen Reaktion von 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** mit dem Acrylsäuremethylester **4** beweist, daß es sich hierbei um die selben

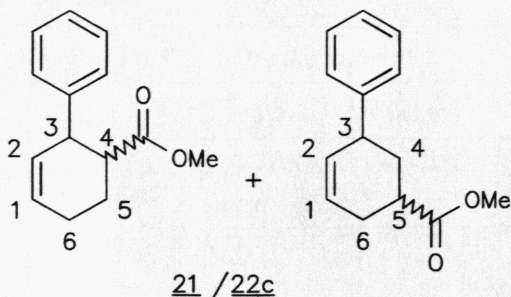
[53] I.N. Nazarov, Yu.A. Titov und A.I. Kuznetsova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1270 (1959);
Chem. Abstr. **54**, 1410 (1960)

[54] F.K. Sheffy und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7173 (1983)

[55] F.K. Sheffy, J.P. Godschaux und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4833 (1984)

[56] V. Yedidia und C.C. Leznoff, Can. J. Chem. **58**, 1144 (1980)

Tabelle 7: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methoxygruppen (δ in ppm) der einzelnen Isomere für die Addukte 21 und 22c mit Literatur-Daten



Isomeres	Literatur-Daten [Nr.]	thermisch <u>21</u>	oxidierter Carben- Komplex <u>22c</u>
ortho-cis	3.47 [56]	3.48	3.47
ortho-trans	3.52 [56]	3.56	3.55
meta-cis	3.67 [55]	3.67	3.69
meta-trans	3.64 [55]	3.65	-

Mit Hilfe der erfolgten Zuordnung der Signale zu den Isomeren in Addukt 22c, kann nun über die Integralhöhen (Integralverhältnisse) eine Zuordnung der Peaks für das Carben-Addukt 20c vorgenommen werden. Für Addukt 22c und 20c muß im Rahmen der Meßgenauigkeit das selbe Verhältnis erhalten werden, **Tabelle 8** zeigt, daß dies der Fall ist.

Tabelle 8: Vergleich der Isomerenverhältnisse und der chemischen Verschiebungen für die Methoxygruppen zwischen dem Carben-Addukt 20c und dem oxidierten Carben-Addukt 22c

Isomeres	Carben-Komplex <u>20c</u>		ox. Carben-Komplex <u>22c</u>	
	Anteil	δ -Wert	Anteil	δ -Wert
ortho-trans	31 %	4.66 ppm	28 %	3.55 ppm
ortho-cis	69 %	3.98 ppm	71 %	3.47 ppm
meta-trans	-	-	-	-
meta-cis	-	-	1 %	3.69 ppm

Somit konnte indirekt gezeigt werden, daß dem Methoxy-Signal im Carben-Spektrum bei $\delta = 4.66$ ppm das ortho-trans-, und dem Signal bei $\delta = 3.98$ ppm das ortho-cis-Isomere zugeordnet werden muß. Aufgrund der identischen δ -Werte für die Methoxysignale der übrigen Carben-Addukte 20, kann diese Zuordnung auf die substituierten Addukte 20 übertragen werden.

Dem schwachen Singulett bei $\delta = 3.69$ ppm wird das meta-cis-Isomere zugeordnet (vgl. **Abbildung 8**). Dieser Peak konnte nur bei 22c durch den direkten Vergleich mit dem Spektrum von Addukt 21 identifiziert werden. Im Spektrum von 20c fehlt die Möglichkeit dieses direkten Vergleiches und aufgrund der geringen Intensität des Peaks ist es nicht überraschend, daß er im Carben-Addukt-Spektrum von 20c nicht zu beobachten ist. Durch GC-MS-Analyse konnte nochmals bestätigt werden, daß es sich wirklich um das meta-cis-Isomere handelt (Kapitel 4.1.4.).

Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von Addukt **21** (aus thermischer Reaktion)

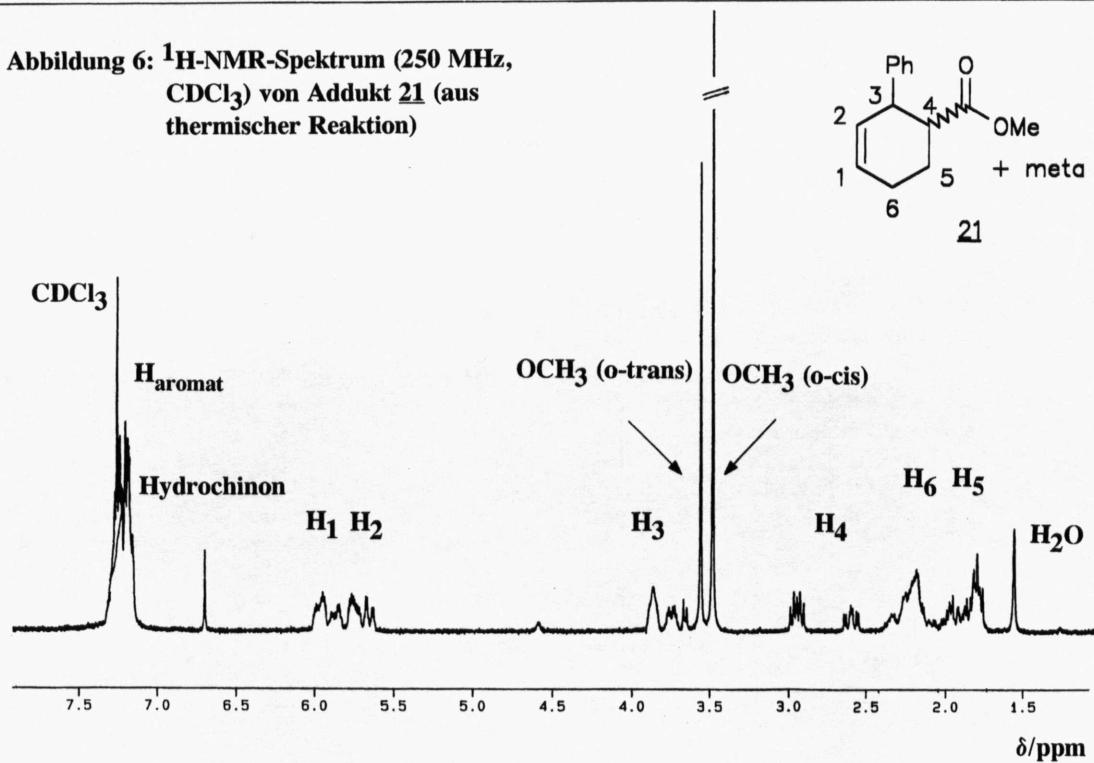


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von Addukt 22c (oxidierter Carben-Komplex)

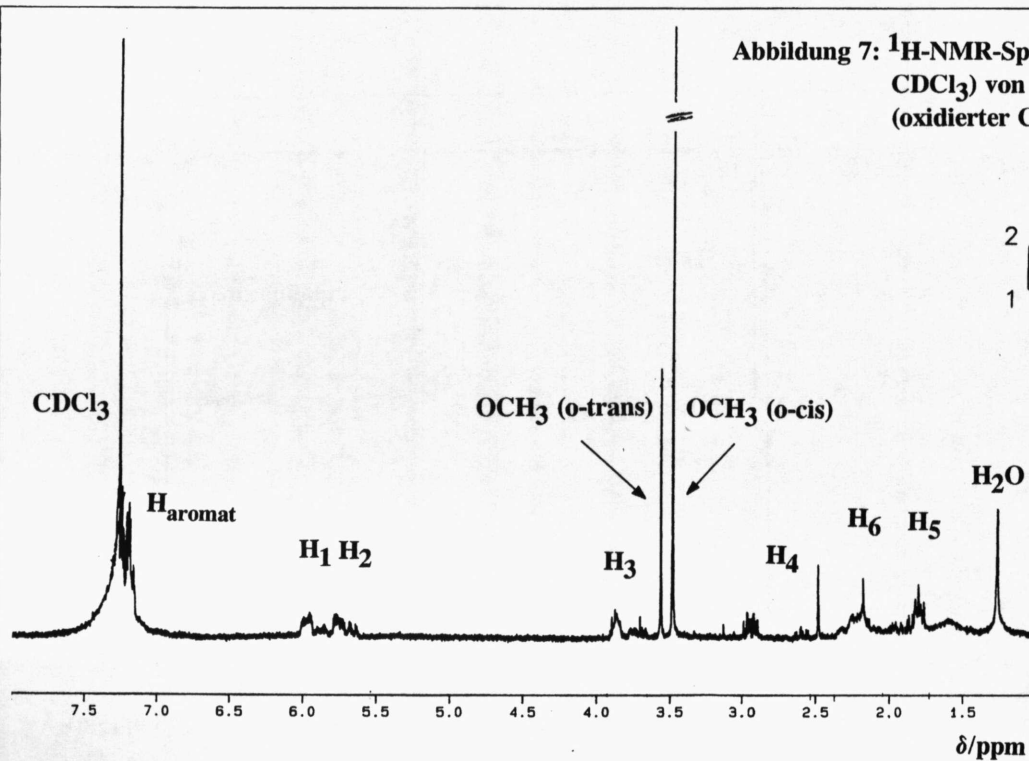
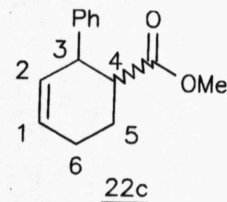
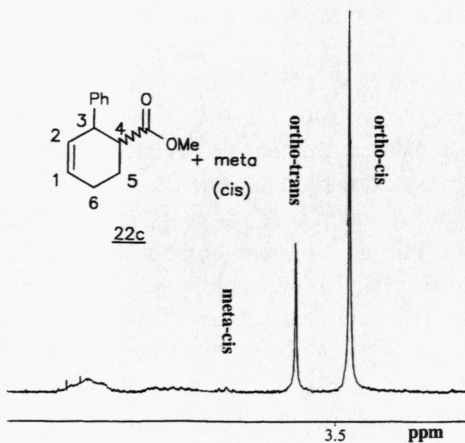
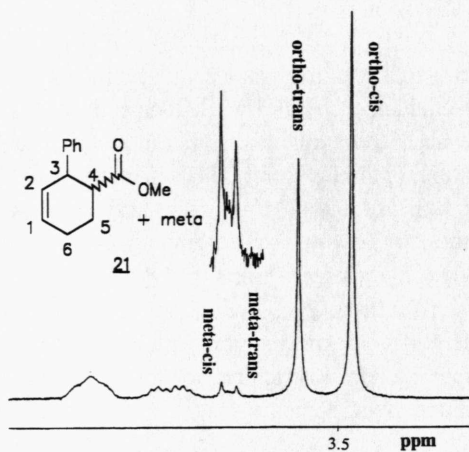


Abbildung 8: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) für die Verbindungen 21 und 22c im Bereich der Signale für die Methoxygruppen



4.1.4. Bestimmung der Isomerenverhältnisse

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte mit zwei verschiedenen Methoden:

1. Methode: NMR-Analyse

Die Signale der Methoxy-Gruppen für die ortho-cis- bzw. ortho-trans-Isomeren unterscheiden sich im ^1H -NMR-Spektrum um etwa 0.6 ppm. Man kann daher das Verhältnis der Isomeren gut über den Vergleich der Integrale bestimmen (**Tabelle 9**, vergleiche auch **Tabelle 8**).

Mit Ausnahme von Addukt **20d** konnten nur ortho-Isomere gefunden werden (ortho:meta = 100:0). Für Verbindung **20d** wurde auch 1 % eines meta-Isomeren nachgewiesen. Für Addukt **22c**, das Produkt des oxidierten Carben-Addukts **20c**, konnte mit Hilfe des gespreizten und verstärkten ^1H -NMR-Spektrums im Bereich der Methoxysignale (**Abbildung 8** und **Tabelle 8**) nachträglich auch noch etwa 1 % des meta-cis-Isomeren gefunden werden.

2. Methode: GC-MS-Analyse

Mit dieser zweiten, sehr viel genaueren Methode bestimmt man die Isomerenverhältnisse mit Hilfe der Gaschromatographie. Die Carben-Cycloaddukte **20a** bis **20e** sind jedoch nicht direkt der gaschromatographischen Analyse zugänglich und müssen daher zunächst mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ oxidiert werden (vgl. Kapitel 4.1.3. **Schema 15**, dort wurde **20c** bereits oxidiert, um eine Zuordnung der Isomeren zu ermöglichen). Die resultierenden Ester können gaschromatographisch analysiert werden. Für jedes Isomere erhält man einen Peak. Die Flächen der Peaks werden in Relation gesetzt und man erhält auf diese Weise die Verhältnisse der Isomeren zueinander (**Tabelle 10**). Durch GC-MS-Kopplung wurde gezeigt, daß es sich bei den untersuchten Peaks auch wirklich um DIELS-ALDER-Addukte handelt. Der Nachweis erfolgte über das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum. Für alle Addukte wurde der zugehörige Molekülionen-Peak sowie der für DIELS-ALDER-Addukte typische Retro-DIELS-ALDER-Peak gefunden (**Abbildung 9** und **10**).

Tabelle 9: Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der trans-1-Aryl-1,3-butadiene 16a bis 16e mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei Raumtemperatur (NMR-Methode)

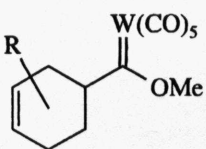
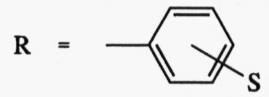
 <u>20</u>	 R =				
	S=p-MeO <u>a</u>	S=p-Me <u>b</u>	S=H <u>c</u>	S=m-F <u>d</u>	S=m-CF ₃ <u>e</u>
ortho-trans	29.7%	33.3%	31.3%	22.6%	20.3%
ortho-cis	70.3%	66.7%	68.7%	76.3%	79.7%
meta-trans	-	-	-	-	-
meta-cis	-	-	-	1.1%	-
ortho : meta	100 : 0	100 : 0	100 : 0	98.9 : 1.1	100 : 0
Ausbeute	100%	92%	100%	85%	77%

Tabelle 10: Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der trans-1-Aryl-1,3-butadiene 16a bis 16e mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei Raumtemperatur und anschließender Oxidation mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in Aceton (GC-MS-Methode)

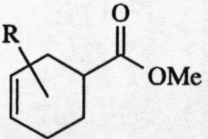
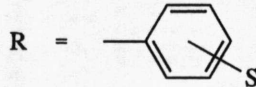
 <u>22</u>					
	S=p-MeO a	S=p-Me b	S=H c	S=m-F d	S=m-CF ₃ e
ortho-trans	30.7%	37.1%	31.1%	23.6%	22.2%
ortho-cis	69.3%	62.9%	68.5%	74.9%	77.8%
meta-trans	-	-	-	0.4%	-
meta-cis	-	-	0.4%	1.1%	-
ortho : meta	100 : 0	100 : 0	99.6 : 0.4	98.5 : 1.5	100 : 0
Ausbeute (Oxidation)	76%	100%	77%	75%	62%

Abbildung 9: Massenspektrum (70 eV, EI) des ortho-cis-Isomeren für die Verbindung 21 (Produkt der thermischen Reaktion)

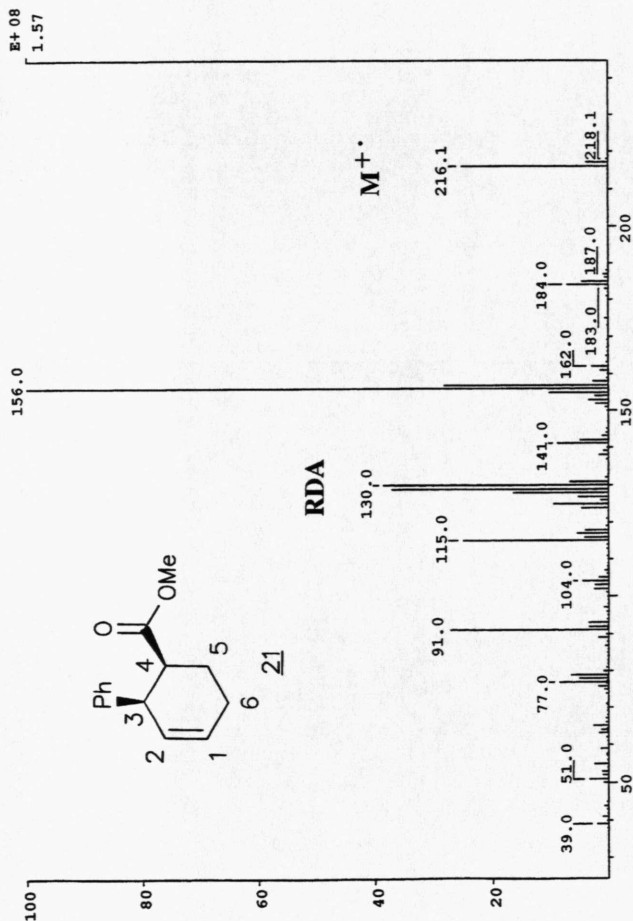
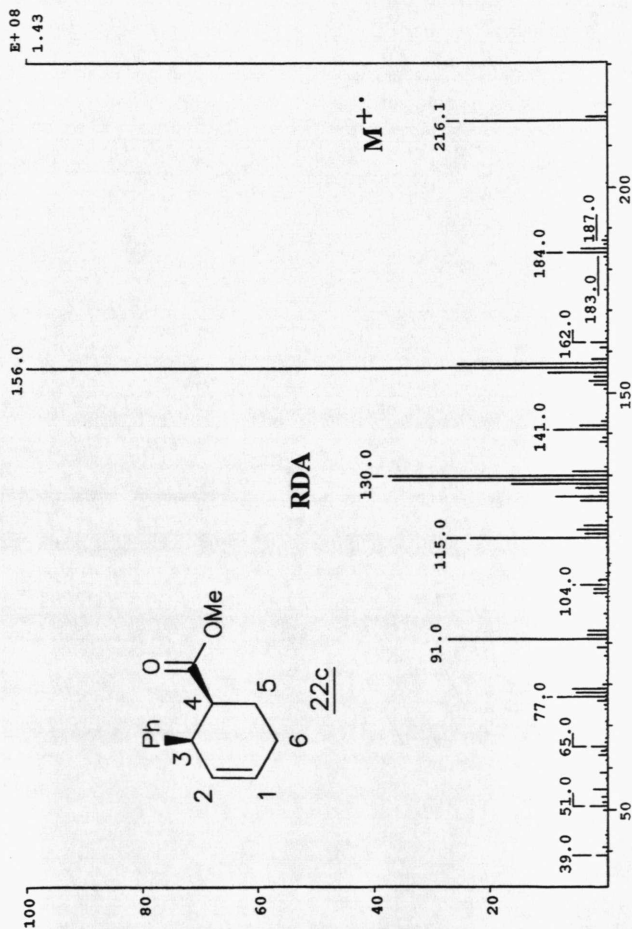


Abbildung 10: Massenspektrum (70 eV, EI) des ortho-cis-Isomeren für die Verbindung 22c (oxidierter Carben-Komplex 20c)



In **Abbildung 9** und **Abbildung 10** sind die Massenspektren für das Addukt aus der thermischen Reaktion **21** und den oxidierten Carben-Komplex **22c** gegenüber gestellt. Neben der Aussage, daß es sich um DIELS-ALDER-Addukte handelt (Auswertung siehe Spektrum), ist der direkte Vergleich von Interesse. Beide Massenspektren weisen das gleiche Fragmentierungsmuster auf und gehören zu Verbindungen mit identischen Retentionszeiten im Gaschromatogramm. Daraus kann zweifelsfrei beiden Spektren das gleiche Isomere zugeordnet werden. Die hier zugeordneten Addukte gehören zu den jeweils größten Flächenpeaks im Gaschromatogramm, d.h. es handelt sich, nach dem in Kapitel 4.1.1. gesagten, um das ortho-cis-Isomere.

Man kann durch den Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatogramm, welche für gleiche Isomere identisch sein müssen, eine entsprechende Zuordnung für die restlichen Isomeren durchführen. Dies wird in **Tabelle 11** verdeutlicht, wo die Retentionszeiten für die Addukte aus der thermischen Reaktion, des oxidierten Carben-Komplexes und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion zusammengestellt sind.

Aus diesen Überlegungen heraus und dem Analogieschluß für die restlichen Addukte, wurde die Zuordnung in **Tabelle 10** vorgenommen.

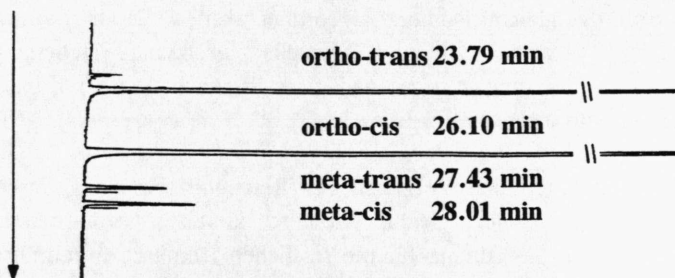
Tabelle 11: Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatogramm isomerer 3-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden

Isomere	thermisch 21	oxidierter Carben- Komplex 22c	BF ₃ -katalysiert
ortho-trans	23.79 min	23.93 min	23.69 min
ortho-cis	26.10 min	26.27 min	25.97 min
meta-trans	27.43 min	-	-
meta-cis	28.01 min	28.22 min	-

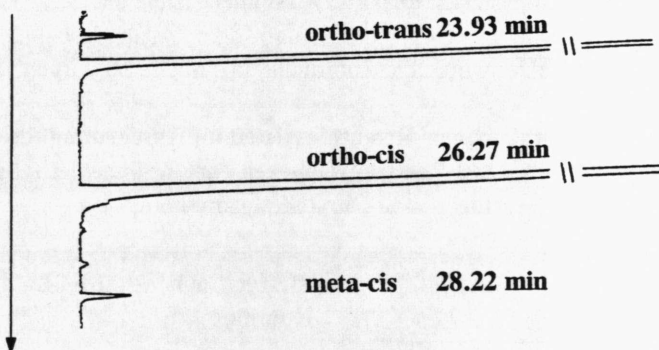
In **Abbildung 11** sind die Gaschromatogramme für die Addukte aus der thermischen Reaktion **21** (**a**), für den oxidierten Carben-Komplex **22c** (**b**) und für die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion (**c**) gegenübergestellt.

Abbildung 11: Vergleich der Gaschrommatogramme isomerer 3-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden (a) bis (c)

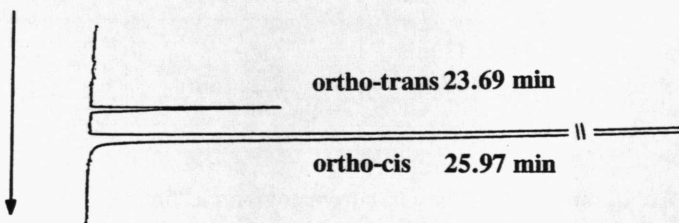
a) Addukte aus der thermischen Reaktion 21
RT (Retentionszeit)



b) oxidierte Carben-Komplexe 22c



c) Addukte aus der BF_3 -katalysierten Reaktion



Diskussion:

Nachdem das Problem der Zuordnung geklärt ist, können nun die Isomerenverhältnisse miteinander verglichen werden. Zunächst erfolgt der Vergleich in der Reihe der unterschiedlich arylsubstituierten Addukte, die sich aus der Reaktion mit dem Carben-Komplex **3** ergeben (**Tabelle 9** und **10**) und anschließend der Vergleich bei verschiedenen Darstellungsmethoden (**Tabelle 12**).

Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit unterschiedlich 1-arylsubstituierten 1,3-Dienen:

Die Isomerenverhältnisse der Addukte zeigen durchwegs eine deutliche Selektivität zugunsten der ortho-Isomeren. In allen Fällen liegen die Verhältnisse bei, oder nahe bei 100 : 0, was an die Selektivität von Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen erinnert. Entsprechend den allgemeinen Ergebnissen bei thermischen Reaktionen überwiegen auch bei den Carben-Reaktionen die ortho-cis-Isomeren gegenüber den ortho-trans-Isomeren (Verhältnis 2:1 bis 4:1). Die Anteile variieren, je nach Substituent am Phenylring um nur maximal 13%. Eine Tendenz innerhalb der Reihe kann nicht beobachtet werden, so daß es keiner besonderen Diskussion der ortho-cis/trans Verhältnisse bedarf.

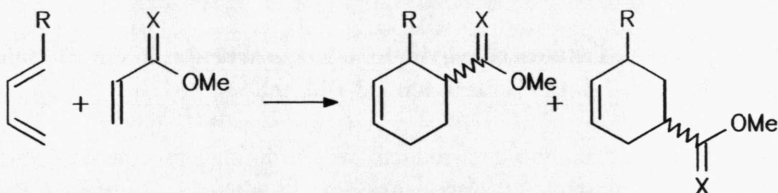
Der Vergleich von **Tabelle 9** und **Tabelle 10** zeigt, daß beide Methoden (NMR und GC-MS-Methode) einander ergänzen und man auf diese Weise zuverlässige Daten erhält. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die gefundenen Werte sehr gut überein.

Interessant ist nun wie diese Daten im Vergleich mit der thermischen sowie der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion des Acrylsäuremethylesters **4** mit 1-Aryl-1,3-dienen einzuordnen sind. Als exemplarischer Vertreter dieser Untersuchung wurde die Umsetzung mit dem unsubstituierten 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** gewählt.

Vergleich der Regio- und Stereoselektivität bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden:

Tabelle 12: Vergleich der Produktverteilung isomerer 3-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden in Flächenprozent (GC-Analyse)

R = Ph, X = O, W(CO)₅



Isomere	thermisch <u>21</u>	oxidiert ^{er} Carben- Komplex <u>22c</u>	BF ₃ -katalysiert
ortho-trans	38.7%	31.1%	7.9%
ortho-cis	58.4%	68.5%	92.1%
meta-trans	1.2%	-	-
meta-cis	1.7%	0.4%	-
ortho:meta	97.1 : 2.9	99.6 : 0.4	100 : 0

Das ortho : meta Verhältnis zeigt bereits bei der am wenigsten selektiven thermischen Reaktion eine deutliche Bevorzugung der ortho-Isomeren. Dennoch vermag die Reaktion mit dem Carben-Komplex diese Selektivität um 2.5% zu verbessern. Wie zu erwarten ist, zeigt die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion gegenüber der thermischen Reaktion eine deutliche Verschiebung des ortho : meta Verhältnisses in Richtung ortho. In diesem Fall, mit einem Verhältnis von 100 : 0, bilden sich sogar ausschließlich die ortho-Isomeren. Mit 99.6 : 0.4 liegt die Selektivität des Carben-Komplexes nahe bei der für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen.

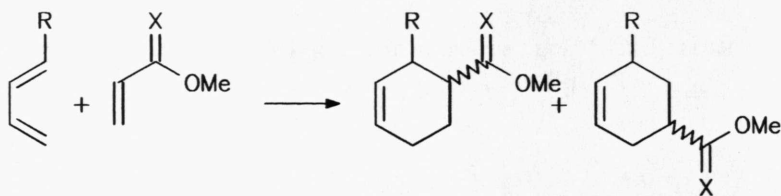
Ferner zeigt sich bei den ortho-Addukten ein Anstieg des Anteils des ortho-cis-Isomeren in der Reihe, ausgehend von der thermischen über die

Carben-Komplexe zur Lewis-Säure-katalysierten Reaktion. Hier bleibt jedoch die Selektivität des Carben-Komplexes weit hinter der für die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion zurück, übertrifft aber die der thermischen Reaktion immer noch um 10%.

Dieser Vergleich zeigt, daß der Carben-Komplex bezüglich Stereo- und Regioselektivität auch bei den 1-arylsubstituierten Dienen die thermische Reaktion weit übertrifft und die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion nahezu erreicht. Entsprechende Ergebnisse erhielten W.D. WULFF [17] und Th. ALBRECHT [20] für trans-1-Methoxy-1,3-butadien und trans-1-Methyl-1,3-butadien (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der Produktverteilung isomerer 3-Methyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden in Flächenprozent (GC-Analyse) [20]

R = Me, X = O, W(CO)₅



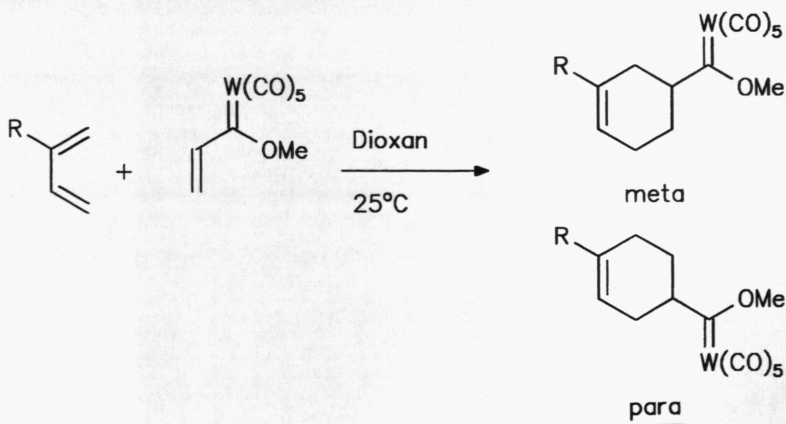
Isomere	thermisch	oxidiert Carben-Komplex	BF ₃ -katalysiert
ortho-trans	37.6%	12.9%	4.5%
ortho-cis	48.2%	73.1%	93.1%
meta-trans	6.4%	1.4%	-
meta-cis	7.8%	12.6%	2.4%
ortho:meta	85.8 : 14.2	86.0 : 14.0	97.6 : 2.4

4.2. UMSETZUNGEN MIT DEN 2-ARYL-1,3-BUTADIENEN 19a BIS 19c

4.2.1. Allgemeine Bemerkungen zur Regiochemie von 2-substituierten Dienen in DIELS-ALDER-Reaktionen

Bei der [4+2]-Cycloaddition von 2-substituierten Dienen mit unsymmetrischen Dienophilen kann es zur Bildung von para- und meta-Isomeren kommen. Frühere Untersuchungen zeigten, daß hierbei das para-Isomere stark bevorzugt entsteht [50]. Entsprechend den Reaktionen mit 1-substituierten Dienen haben auch hier Lewis-Säuren einen reaktionsgeschwindigkeitserhöhenden und para-lenkenden Einfluß. In vielen Fällen bildet sich sogar ausschließlich das para Isomere (vgl. Literaturangaben in Kapitel 4.1.1.). **Schema 16** zeigt die Bildung der zwei möglichen Regioisomeren.

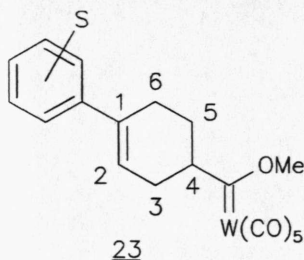
Schema 16: Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit 2-substituierten 1,3-Butadienen



4.2.2. Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den 2-Aryl-1,3-butadienen 19a bis 19c

Die Reaktion der Diene 19a bis 19c mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 wurde analog Kapitel 4.1.2. in absolutem Dioxan unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 14: Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den Dienen 19a bis 19c in Dioxan bei Raumtemperatur

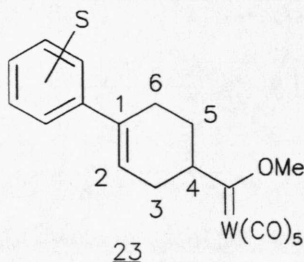


Dien Nr.	S	Addukt Nr.	Ausbeute	Reaktionszeit
<u>19a</u>	p-OMe	<u>23a</u>	79%	18 Stunden
<u>19b</u>	H	<u>23b</u>	83%	1 Tag
<u>19c</u>	m-CF ₃	<u>23c</u>	83%	3 Tage

Die Ausbeuten für die Addukte sind gut. Anhand der Reaktionszeiten erkennt man einen Anstieg in der Reaktivität von der m-CF₃-substituierten über die unsubstituierte zur p-OMe-substituierten Verbindung. Beim Vergleich der Reaktionszeiten mit denen für die 1-substituierten Verbindungen (siehe Kapitel 4.1.2.) deutet sich eine erhöhte Reaktivität bei den 2-substituierten Verbindungen an (näheres siehe Kapitel 5.). Bei den Addukten 23a und 23b handelt es sich um gelbe Kristalle, 23c konnte nur als Öl isoliert werden.

Vergleicht man die ^1H -NMR-Daten für die Addukte 23a bis 23c (Tabelle 15), so fällt, wie bei den 1-arylsubstituierten Addukten, die große Ähnlichkeit der Spektren auf. Es reicht daher aus, die Struktur der unsubstituierten Verbindung 23b zu beweisen, um analog auf die Strukturen von 23a und 23c zu schließen. Im folgenden Kapitel wird für Verbindung 23b die genaue Strukturaufklärung erläutert.

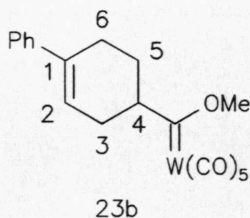
Tabelle 15: Zusammenstellung der ^1H -NMR-Daten (400 MHz, CDCl_3) für die Addukte 23a bis 23c (Angabe der chemischen Verschiebungen δ in ppm)



S Addukt	p-OMe <u>23a</u>	H <u>23b</u>	m-CF ₃ <u>23c</u>
δH_2	6.05-6.03	6.14-6.10	6.20-6.19
δH_3	2.41-2.34	2.43-2.35	2.45-2.35
δH_3	2.23-2.13	2.24-2.15	2.27-2.15
δH_4	4.21-4.13	4.22-4.15	4.24-4.13
δH_5	2.05-1.99	2.07-2.00	2.09-2.02
δH_5	1.60-1.50	1.61-1.51	1.63-1.51
δH_6	2.55-2.48	2.56-2.52	2.59-2.50
δOMe (meta)	4.65	4.65	4.66
δOMe (para)	4.63	4.63	4.64
$\delta\text{H}_{\text{aromat}}$	7.33-6.84	7.39-7.21	7.55-7.41
$\delta\text{H}_{\text{Subst.}}$	3.81	-	-

4.2.3. Strukturaufklärung von Carben-Cycloaddukt 23b

Durch Kombination verschiedener kernresonanzspektroskopischer Methoden gelang die eindeutige Strukturanalyse von Verbindung 23b:



a) ^1H -NMR-Spektrum: Abbildung 12

Die Zuordnung der aromatischen Protonen, der Protonen für die Methoxygruppe sowie für das olefinische Proton (H_2) und das Proton am tertiären Kohlenstoff (H_4) kann mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums vorgenommen werden.

Im Bereich von $\delta = 2.6 - 1.4$ ppm liegen mehrere Multipletts für die insgesamt sechs Protonen H_3 , H_5 und H_6 . Eine Zuordnung ist hier nicht möglich.

b) ^{13}C -NMR-Spektrum: Abbildung 13

Sehr charakteristisch ist die Absorption für den extrem entschirmten Carben-Kohlenstoff bei 341.0 ppm [57]. Den Signalen bei 203.3 ppm und 197.2 ppm können die Carbonylkohlenstoffe für die trans- und cis-ständigen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen zugeordnet werden [58]. Interessant sind die Kopplungen zwischen ^{183}W und ^{13}C [59], die man besonders gut bei dem Peak für die $\text{C}\equiv\text{O}$ -cis Kohlenstoffe beobachten kann.

[57] C.G. Kreiter und V. Formacek, Angew. Chem. **84**, 155 (1972)

[58] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, " ^{13}C -NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984, S.381

[59] F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976)

Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Carben-Addukt 23b

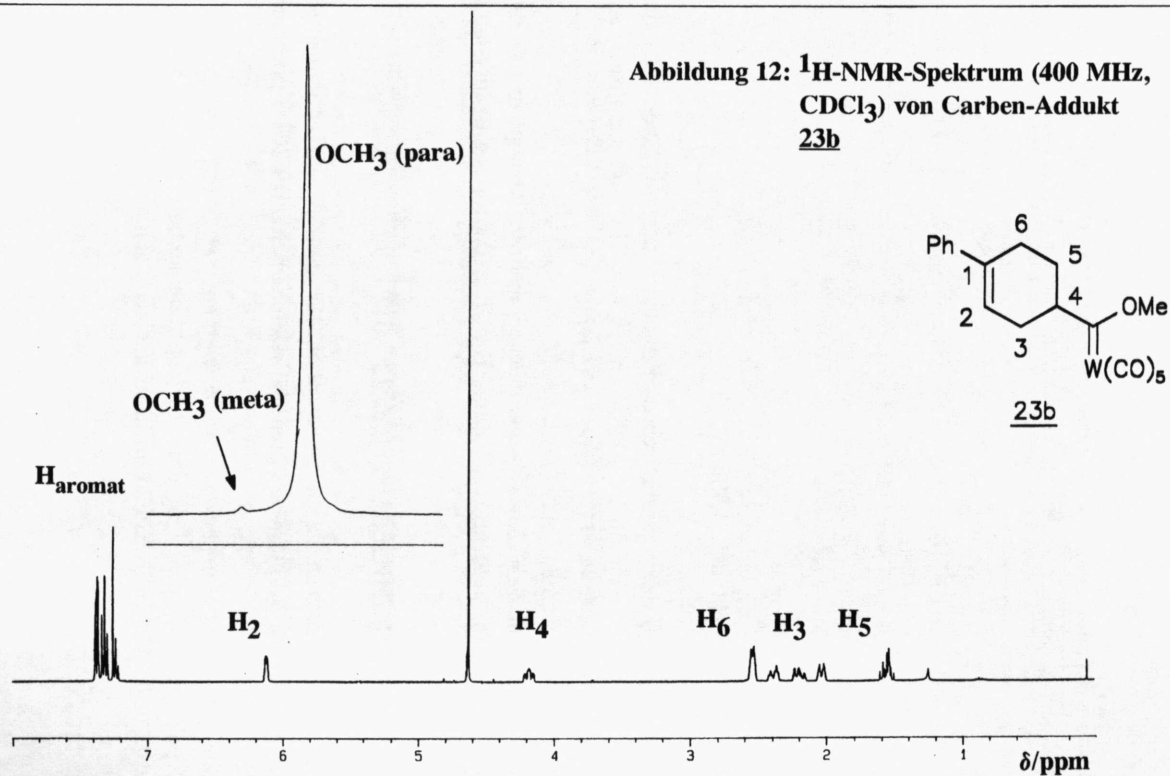
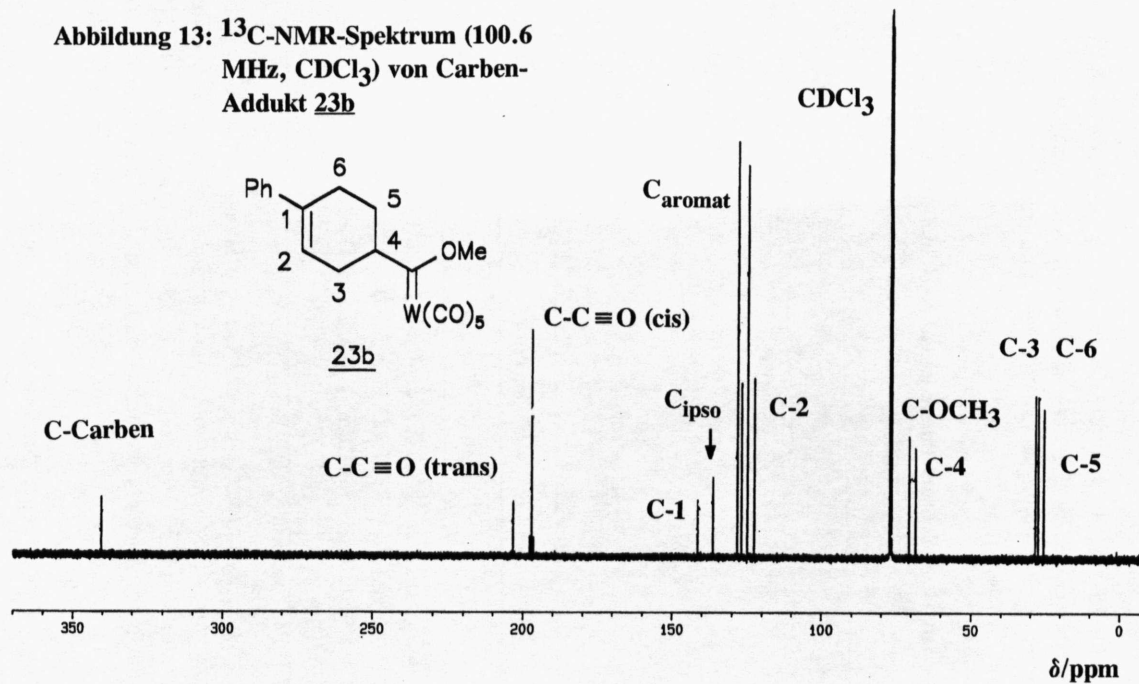


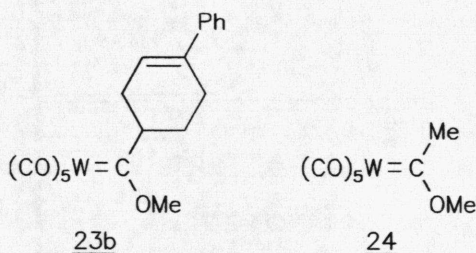
Abbildung 13: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3) von Carben-Addukt 23b



Durch die freundliche Unterstützung von Herrn Dr. Th. BURGEMEISTER *) gelang es auch, die Kopplung für die trans C≡O-Gruppe und den Carben-Kohlenstoff zu ermitteln.

In **Tabelle 16** sind diese Werte denen des literaturbekannten Methoxy-Carben-Komplexes **24** [59] gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, daß die gefundenen Kopplungskonstanten vernünftig sind und zu den bisher bekannten Werten passen.

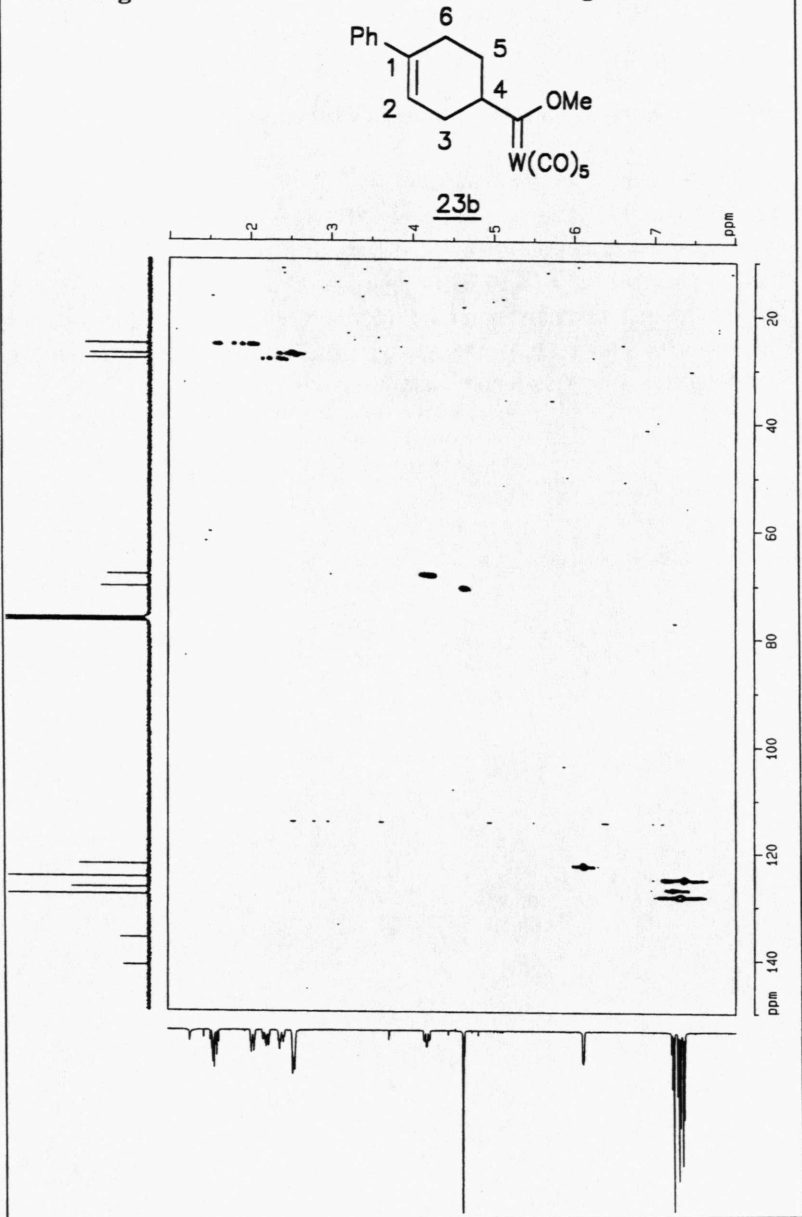
Tabelle 16: Vergleich der chemischen Verschiebungen und der ^{183}W - ^{13}C -Kopplungskonstanten von Verbindung **23b mit **24** [59]**



	$\delta(^{13}\text{C})$ / [ppm]		$^1\text{J}(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ / [Hz]	
	23b	24	23b	24
C-C≡O (trans)	203.28	203.2	115.14	117.2
C-C≡O (cis)	197.24	197.0	126.93	129.4
C-Carben	341.05	332.9	104.04	102.5
C-OCH ₃	70.72	69.8	-	-

Die quartären Kohlenstoffe C₁ und C_{ipso} erkennt man an der geringen Intensität, eine Entscheidung über die Zuordnung der beiden Signale bei 141.4 ppm und 136.3 ppm kann jedoch allein aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum nicht getroffen werden. Entsprechend verhält es sich mit den restlichen Signalen. Die Anzahl der Peaks sowie der Bereich der chemischen Verschiebung zeigt, daß es sich um die vermutete Verbindung handelt, eine zweifelsfreie Aussage kann aber nicht getroffen werden.

*) An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. Th. Burgemeister für die Hilfe und für die Anregungen bei spektroskopischen Problemen bedanken.

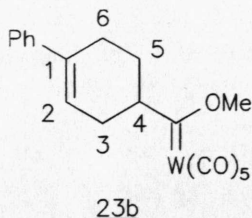
Abbildung 14: ^{13}C - ^1H -Korrelation für Verbindung **23b**

Eine eindeutige wechselseitige Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Signale ist durch ^{13}C - ^1H -Korrelation möglich. Mit Hilfe dieser Korrelation konnten die Signale nahezu vollständig zugeordnet werden.

c) ^{13}C - ^1H -Korrelation: Abbildung 14 (Tabelle 17)

Man kann dem Spektrum entnehmen, daß die ^{13}C -Signale bei 128.30, 126.97 und 125.02 ppm mit den ^1H -Signalen im Aromatenbereich korrelieren, und daß auf dem ^{13}C -Kern mit $\delta = 122.63$ ppm ein Proton "sitzt", das bei $\delta = 6.14\text{-}6.10$ ppm absorbiert, es sich also um C_2 handeln muß. Es ist nun auch möglich zu entscheiden, daß dem ^{13}C -Peak bei $\delta = 70.72$ ppm die Methoxygruppe zuzuordnen ist (vgl. **Tabelle 16**) und folglich C_4 bei 68.48 ppm absorbiert.

Tabelle 17: Wechselseitige Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Signale durch ^{13}C - ^1H -Korrelation (Abbildung 14)



Position	$\delta(^{13}\text{C})/[\text{ppm}]$	$\delta(^1\text{H})/[\text{ppm}]$
C-1	141.44	-
C-2	122.63	6.14-6.10
C-3	?	?
C-4	68.48	4.22-4.15
C-5	?	?
C-6	?	?
C-Carben	341.05	-
C-OCH ₃	70.72	4.63
C-C \equiv O (cis)	197.24	-
C-C \equiv O (trans)	203.28	-
C-C _{ipso}	136.30	-
C-C _{aromat}	128.30	7.39-7.21
(o/o', m/m', p)	126.97	
	125.02	

Es bleibt weiterhin die Zuordnung der Methylengruppen C₃/H₃, C₅/H₅ und C₆/H₆ offen. Diese letzte Unsicherheit kann mit einem COSY 90 Experiment gelöst werden.

d) COSY 90 Experiment: Abbildung 15

Die Auswertung des Spektrums erfolgt am besten anhand einer Tabelle (Tabelle 18):

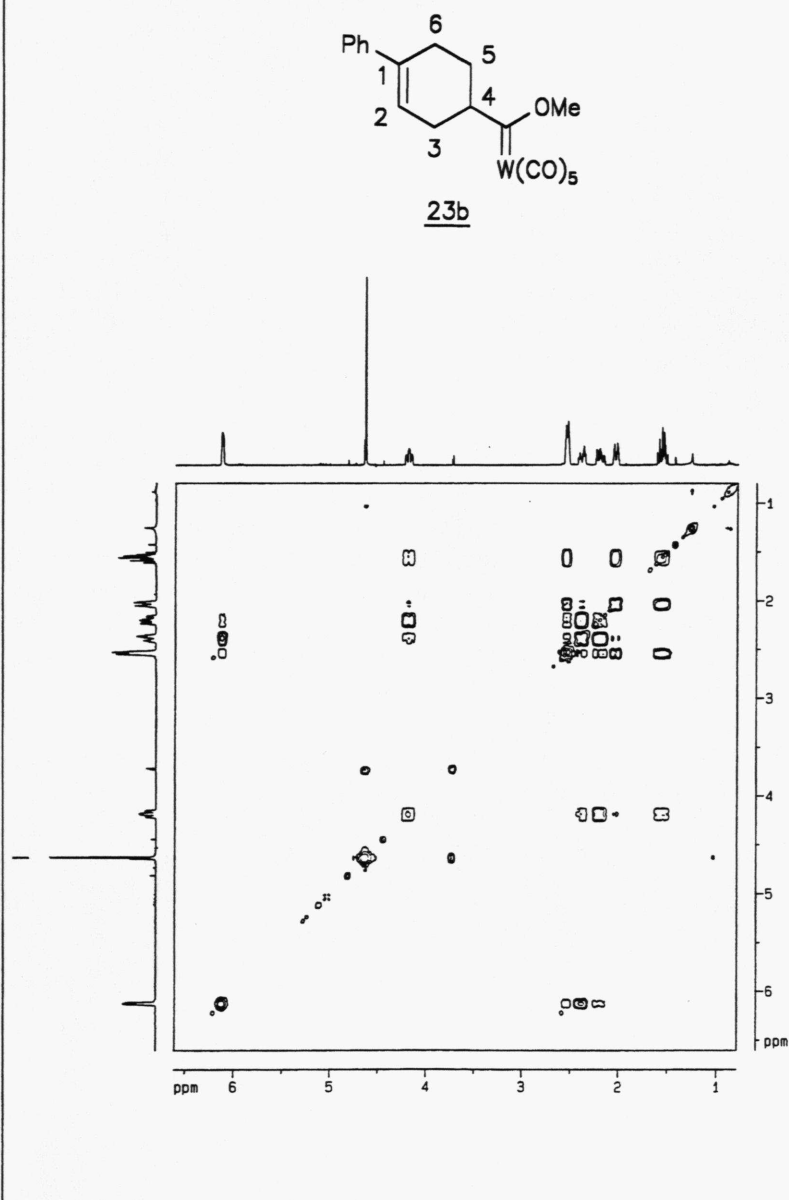
Tabelle 18: Zusammenstellung der Banden für die koppelnden Protonen im COSY 90-Spektrum (Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm)

Multiplett bei	Anzahl der H	koppelt mit Multiplett bei	Intensität
2.56-2.52	2H	1.61-1.51 2.07-2.00 6.14-6.10 (H ₂)	stark stark schwach
2.43-2.35	1H	2.24-2.15 6.14-6.10 (H ₂)	stark stark
2.24-2.15	1H	2.43-2.15 4.22-4.15 (H ₄) 6.14-6.10 (H ₂)	stark stark schwach
2.07-2.00	1H	1.61-1.51 2.56-2.52	stark stark
1.61-1.51	1H	2.07-1.51 2.56-2.52 4.22-4.15 (H ₄)	stark stark stark

Die Analyse der Kreuzpeaks erlaubt folgende Zuordnung:

Tabelle 19: Zuordnung der Multipletts

Zuordnung	δ /[ppm]
H ₃	2.43-2.35 2.24-2.15
H ₅	2.07-2.00 1.61-1.51
H ₆	2.56-2.52

Abbildung 15: COSY 90 Experiment von Verbindung 23b

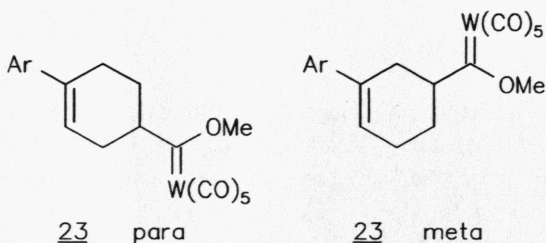
Die Analyse der Kreuzpeaks schließt das meta-Isomere aus. Damit wurde zweifelsfrei gezeigt, daß es sich um das para-DIELS-ALDER-Cycloaddukt handelt.

4.2.4. Bestimmung der Isomerenverhältnisse

Die Zuordnung der Isomeren ist bei den Umsetzungen mit den 2-Aryl-1,3-butadienen bedeutend einfacher als bei den 1-arylsubstituierten Dienen (vgl. Kapitel 4.1.4.), da hier nur zwei mögliche Isomere auftreten können und vorab in Kapitel 4.2.3. bereits gezeigt wurde, daß es sich beim Hauptprodukt um das para-Isomere handelt.

Im Gegensatz zu den ortho-Isomeren bei den 3-arylsubstituierten Cyclohexenen 20 unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen für die para- und meta-Isomeren bei den 2-arylsubstituierten Cyclohexenen 23 nur um 0.02 ppm. Die Isomerenverhältnisse für die Carben-Addukte konnten nur im 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum bei entsprechender Spreizung der Signale bestimmt werden (**Tabelle 20**). In **Abbildung 12** (S.54) ist der Bereich für die Methoxygruppen gespreizt abgebildet. Es kommt erschwerend hinzu, daß die Signale für die meta-Isomeren nur von geringer Intensität sind und somit die genauen Verhältnisse nur schwer bestimmt werden können. Eine Überprüfung der Isomerenverhältnisse durch GC-Analyse hat jedoch gezeigt, daß die NMR-Bestimmung zuverlässige Werte liefert (siehe **Tabelle 21**)

Tabelle 20: Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der 2-Aryl-1,3-butadiene 19a bis 19c mit Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei Raumtemperatur (NMR-Methode, δ in ppm)



	<u>23a</u>		<u>23b</u>		<u>23c</u>	
Isomer	$\delta(\text{OCH}_3)$	Anteil	$\delta(\text{OCH}_3)$	Anteil	$\delta(\text{OCH}_3)$	Anteil
para	4.63	98.7%	4.63	98.3%	4.64	95.9%
meta	4.65	1.3%	4.65	1.7%	4.66	4.1%
para:meta	99 : 1		98 : 2		96 : 4	

Man erkennt für alle drei Addukte die deutliche Bevorzugung der para Isomeren. Mit abnehmender Reaktivität des Diens (vgl. Kapitel 5.) nimmt auch die Regioselektivität ab, jedoch nur zu einem geringen Anteil, so daß hieraus keine Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden soll.

Interessant ist der folgende Vergleich der Selektivität mit der thermischen und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion von Acrylsäuremethylester 4 mit 2-Phenyl-1,3-butadien 19b als exemplarischen Vertreter der 2-Aryl-1,3-butadiene.

Der Nachweis der Addukte erfolgt wiederum durch GC-MS Analyse. Zum Vergleich wurde Verbindung 23b, wie in Kapitel 4.1.4. beschrieben, mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ oxidiert und das Isomerenverhältnis durch GC-MS bestimmt. Auf diese Weise kann durch Vergleich mit den Werten aus der NMR-Analyse die Zuverlässigkeit der dort bestimmten Verhältnisse überprüft werden. Eine NMR-Bestimmung der Isomeren-

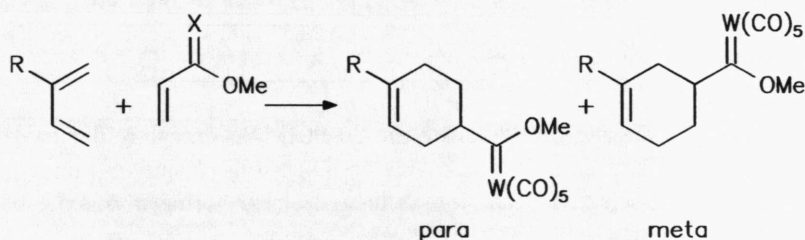
verhältnisse für das oxidierte Addukt und entsprechend für das Addukt aus der thermischen Reaktion 25 ist nicht möglich, da die chemischen Verschiebungen der Methoxysignale für para- und meta-Isomeres absolut identisch sind (vgl. **Abbildung 16**: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des "thermischen"-Adduktes 25).

Diskussion:

In **Tabelle 21** findet man die Gegenüberstellung der Isomerenverhältnisse für 23b (NMR-Methode), oxidiertes Carben-Addukt 23b (GC-MS-Methode) und für das Addukt 25 aus der thermischen Reaktion.

Tabelle 21: Vergleich der Produktverteilung bei thermischer Darstellung des Adduktes mit der bei der Reaktion des Carben-Komplexes und Gegenüberstellung der Werte aus der NMR- bzw. GC-MS-Analyse (δ in ppm, RT = Retentionszeit)

R = Ph, X = O, W(CO)_5



	<u>23b</u>		oxid. <u>23b</u>		<u>25</u> (therm.)	
Isomer	$\delta(\text{OCH}_3)$	Anteil	RT/[min]	Anteil	RT/[min]	Anteil
para	4.63	98.3%	12.72	98.4%	12.74	95.4%
meta	4.65	1.7%	11.77	1.6%	11.76	4.6%
para:meta	98 : 2		98 : 2		95 : 5	

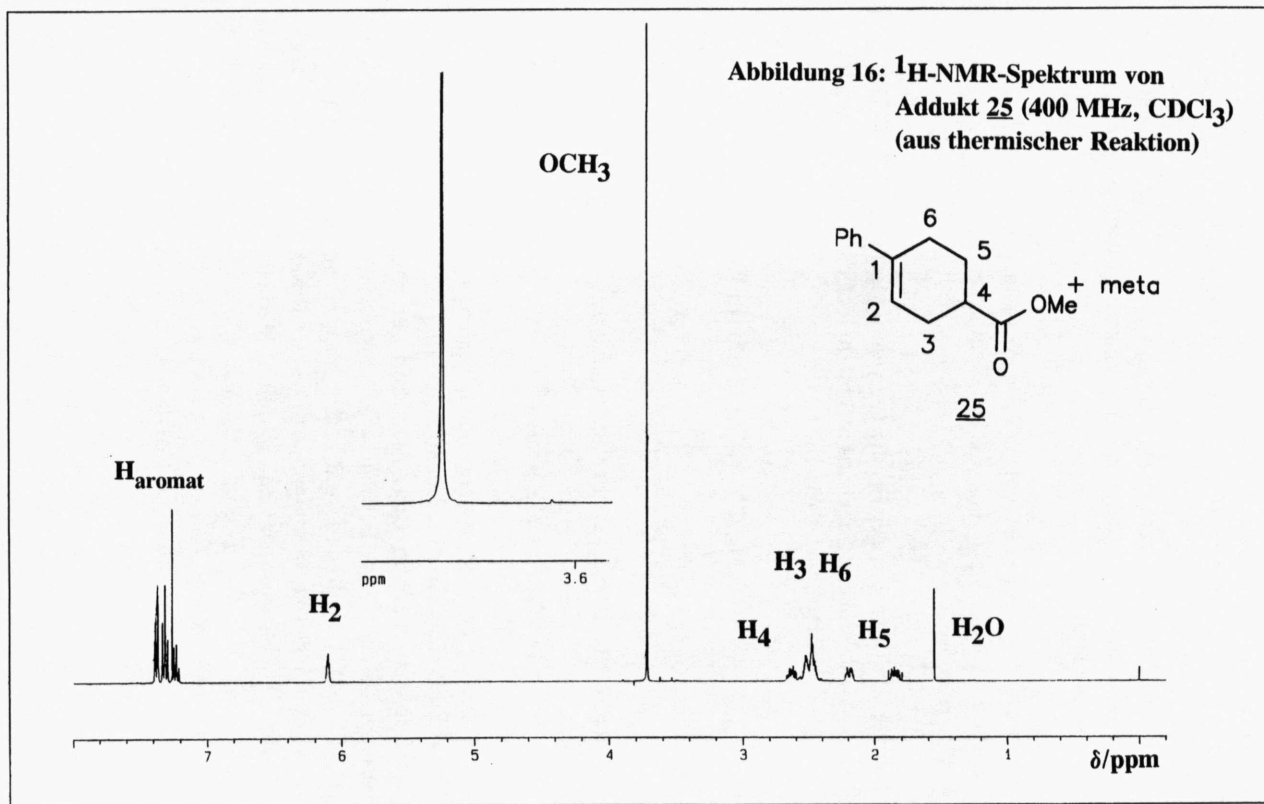


Tabelle 21 zeigt zum einen, daß das durch NMR bestimmte Verhältnis für **23b** sehr gut mit dem durch GC-MS bestimmten übereinstimmt, somit kann auch auf die Richtigkeit der Werte für **23a** und **23c** geschlossen werden. Zum anderen wird deutlich, daß die ohnehin gute Regioselektivität der thermischen Reaktion vom Carben-Komplex übertroffen wird.

Besonders interessant ist der erneute Vergleich zwischen thermischer Reaktion, der Reaktion des Carben-Komplexes und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion.

Tabelle 22: Vergleich der Produktverteilung isomerer 2-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden

	oxid. 23b	25 (therm.)	Lewis-Säure-kat. *)
para:meta	98 : 2	95 : 5	97 : 3

*) dieser Wert wurde Literatur [50] entnommen

Die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion ist wie erwartet regioselektiver als die thermische Reaktion und vergleichbar der mit dem Carben-Komplex. Man muß jedoch berücksichtigen, daß es sich hier um kleine Unterschiede handelt, die nicht so ausgeprägt sind wie bei den Reaktionen der 1-arylsubstituierten Diene. Die dort gefundene Tendenz kann aber bestätigt werden. Diese Ergebnisse bestätigen die von W.D. WULFF [12] [17] (**Tabelle 2**, Kapitel 1.2.) für Isopren gefundenen Werte. Th. ALBRECHT [20] konnte zeigen, daß bei der Reaktion von Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit 2-Methoxy-1,3-butadien nur das para-Addukt entsteht. Dies zeigt erneut die hohe Regioselektivität des Carben-Komplexes an, jedoch wurde von G. SCHILL [60] berichtet, daß die unkatalysierte thermische Reaktion bereits das ¹H-NMR-reine para-Addukt liefert.

[60] G. Schill, C.U. Priester, U.F. Windhövel und H. Fritz, Tetrahedron **43**, 3765 (1987)

Schlußbemerkung:

Als kurze Schlußbemerkung zu diesem Kapitel ist zu sagen, daß die DIELS-ALDER-Reaktionen von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 bezüglich Regio- und Stereoselektivität die thermischen DIELS-ALDER-Reaktionen des Acrylsäuremethylesters 4 bei weitem übertreffen und die Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen nahezu erreichen. Durch die Möglichkeit, das Metallfragment relativ einfach und schnell mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ abzuspalten, steht mit der Carben-Komplex Reaktion für die Fälle eine Alternative zur Lewis-Säure-katalysierten Reaktion zur Verfügung, bei der die Empfindlichkeit mancher funktioneller Gruppen und die Polymerisationsneigung vieler Diene eine Lewis-Säure-katalysierte Umsetzung ausschließen.

KAPITEL 5

KINETISCHE MESSUNGEN

5.1. ALLGEMEINE VORBEMERKUNGEN

Die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt nach dem Prinzip, die Konzentrationsänderung eines Reaktionsteilnehmers in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu messen. Hierzu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (z.B. GC, HPLC, NMR, UV/VIS, IR, Dilatometrie), die passend zum jeweiligen Problem ausgewählt werden können.

Aufgrund der Farbigkeit von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 (rot) bietet sich im vorliegenden Fall eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie an. Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 besitzt bei 420 nm ein Absorptionsmaximum mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 11170 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$. Die Messungen wurden in Dioxan bei 30°C durchgeführt, um die Werte mit denen von Th. ALBRECHT [20] und anderen literaturbekannten Daten vergleichen zu können.

Die Halbwertszeiten der Reaktionen liegen je nach Reaktivität des Diens zwischen 6 Minuten und 17 Stunden. Für jede Messung wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, wobei die Werte um weniger als 5% voneinander abweichen. Die Diene wurden jeweils im Überschuß (100- bis 640-fach) eingesetzt, so daß die Auswertung der Kinetiken nach pseudo-erster-Ordnung möglich war. Die Beschreibung der Auswertung und der Meßmethode (UV/VIS) findet man im Kapitel 8. im experimentellen Teil.

In den folgenden Kapiteln beziehen sich die Aussagen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wenn nicht anders angegeben, immer auf die Reaktionen mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei 30°C.

5.2. BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DIE REAKTION MIT DEN 1-ARYL-1,3-BUTADIENEN 16a BIS 16e

Tabelle 23: Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den 1-Aryl-1,3-butadienen 16a bis 16e in Dioxan bei 30°C

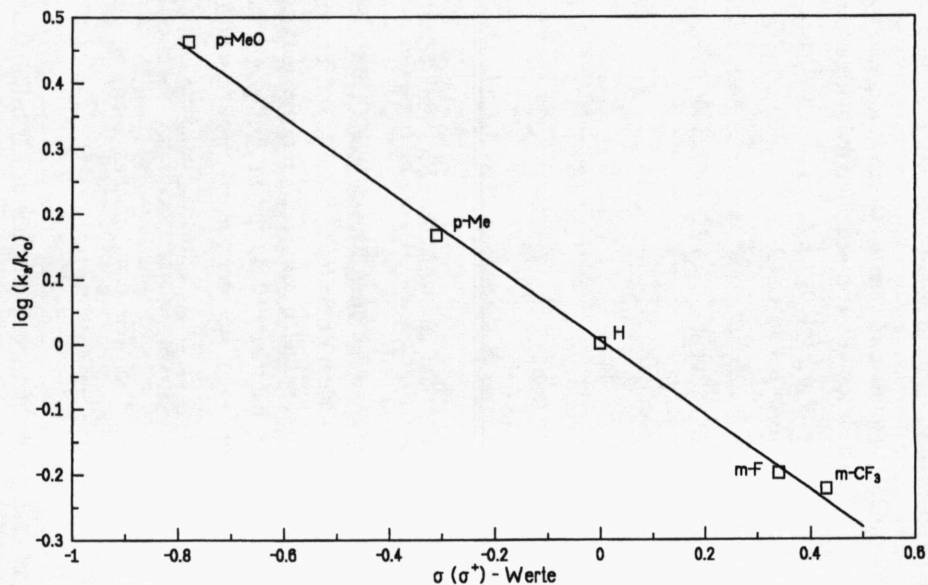
Dien	Substituent	$k_2 \cdot 10^4 / [\text{l/mol} \cdot \text{s}]$	$k_2(\text{rel.})$
<u>16a</u>	p-OMe	2.57	2.92
<u>16b</u>	p-Me	1.30	1.48
<u>16c</u>	H	0.88	$\equiv 1.00$
<u>16d</u>	m-F	0.56	0.64
<u>16e</u>	m-CF ₃	0.53	0.60

Die Substituenten am aromatischen Ring mit elektronenspendendem Effekt (p-OMe, p-Me) erhöhen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung die Reaktionsgeschwindigkeit, die Substituenten mit elektronenanziehendem Effekt (m-F, m-CF₃) verringern sie. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten von 2.92 für die am stärksten aktivierte Verbindung 16a und von 0.60 für die am wenigsten reaktive Verbindung 16e zeigen jedoch, daß sich der Reaktivitätsunterschied in Grenzen hält. Der Gang der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten weist auf eine normale DIELS-ALDER-Reaktion hin, bei der elektronenspendende Substituenten am Dien (elektronenreiches Dien, hochliegendes HOMO) die Reaktion beschleunigen.

Eine quantitative Aussage bezüglich des Substituenteneinflusses ist mit Hilfe der Hammett-Beziehung möglich (siehe Kapitel 8.2.2. experimenteller Teil, Gleichung (5) und (6)).

In **Abbildung 17** ist die Hammett-Gerade dargestellt, die zugehörige Werte-Tabelle findet man in Kapitel 8.3.2. im experimentellen Teil, **Tabelle 34**.

Abbildung 17: Hammett-Plot für die Reaktion der trans-1-Aryl-1,3-butadiene **16a** bis **16e** mit Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** in Dioxan bei 30°C



Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = -0.9987$ ergibt sich ein guter linearer Zusammenhang.

Der ρ -Wert von $\rho = -0.57$ zeigt, daß es sich um eine $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Phil}}$ -kontrollierte Reaktionen, also um eine DIELS-ALDER-Reaktion des "normalen" Typs handelt.

In einer Veröffentlichung von E.J. DE WITT und Mitarbeitern [61] ist der ρ -Wert für die Reaktion von 1-arylsubstituierten-1,3-Butadienen mit Maleinsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen angegeben:

$$\rho = -0.685 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$\rho = -0.621 \text{ (35}^\circ\text{C)}$$

$$\rho = -0.606 \text{ (45}^\circ\text{C)}$$

Der Vergleich mit dem ρ -Wert für die Reaktionen des Carben-Komplexes 3 zeigt eine nahezu identische Substituentenabhängigkeit der beiden Dienophile an. Man kann daher annehmen, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen Reaktionsmechanismus handelt.

Der geringe Absolutwert von ρ macht einen konzertierten Mechanismus mit geringen Partialladungen im Übergangszustand wahrscheinlich. Die Untersuchung der Solvensabhängigkeit der k_2 -Werte von Th. ALBRECHT [20] für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)-carben]wolfram 3 mit verschiedenen Dienen stützt diese Vermutung. In Acetonitril verlaufen die Cycloadditionen mit einer Reihe von Dienen etwa 10-20 mal rascher als in n-Hexan. Dies zeigt, daß der Übergangszustand der Cycloaddition nur unwesentlich polarer ist als der Grundzustand. Ein weiterer Beweis für einen konzertierten Mechanismus wurde von Th. ALBRECHT mit der Bestimmung der Aktivierungs-entropie gebracht. Sie liegt mit $\Delta S^\ddagger = -38 \text{ e.u.}$ im normalen Bereich für konzertierte DIELS-ALDER-Reaktionen.

[61] E.J. De Witt, Ch.T. Lester und G.A. Ropp, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2101 (1956)

5.3. BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DIE REAKTION MIT DEN 2-ARYL-1,3-BUTADIENEN 19a BIS 19c

Tabelle 24: Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den 2-Aryl-1,3-butadienen 19a bis 19c in Dioxan bei 30°C

Dien	Substituent	$k_2 \cdot 10^4 / [\text{l/mol} \cdot \text{s}]$	$k_2(\text{rel.})$
<u>19a</u>	p-OMe	383	2.41
<u>19b</u>	H	159	$\equiv 1.00$
<u>19c</u>	m-CF ₃	70.1	0.44

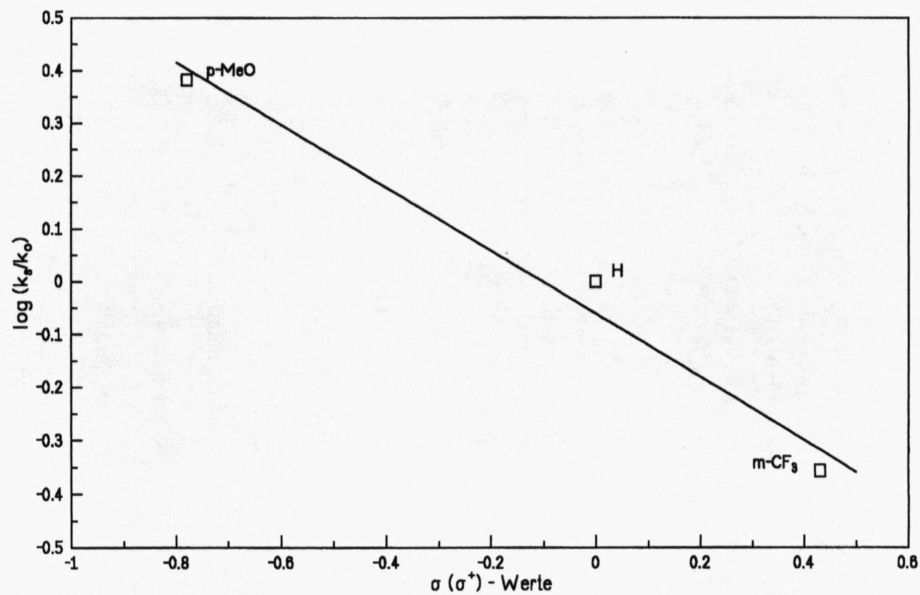
Vergleicht man **Tabelle 24** mit **Tabelle 23** unter den dort diskutierten Gesichtspunkten, so erkennt man, daß die 2-Aryl-1,3-butadiene das gleiche Reaktionsverhalten zeigen wie die 1-Aryl-1,3-butadiene. Ein Unterschied besteht jedoch in der deutlich höheren Reaktivität der 2-arylsubstituierten Diene. Dieser Punkt wird in Kapitel 5.5. noch gesondert behandelt.

In **Abbildung 18** ist die Hammett-Gerade für die 2-Aryl-1,3-butadiene dargestellt, die zugehörige Werte-Tabelle findet man in Kapitel 8.4.2. im experimentellen Teil, **Tabelle 37**.

Mit einem ρ -Wert von $\rho = -0.60$ erhält man einen Wert, der mit dem für die 1-Aryl-1,3-butadiene nahezu identisch ist. Der Korrelationskoeffizient $r = -0.9895$ ist angesichts der wenigen Meßpunkte gut.

Die Ergebnisse für die 2-Aryl-1,3-butadiene reihen sich nahtlos in alle bisher bekannten Fakten ein. Bei der Diskussion kann daher auf die 1-Aryl-1,3-butadiene verwiesen werden.

Abbildung 18: Hammett-Plot für die Reaktion der 2-Aryl-1,3-butadiene 19a bis 19c mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei 30°C



5.4. VERGLEICH DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN MIT LITERATURBEKANN- TEN DATEN

Tabelle 25: Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von (trans)-1,3-Dienen mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)-carben]wolfram **3 und Maleinsäureanhydrid (MA) in Dioxan bei 30°C**

Nr.	Dien	$10^4 \cdot k_2$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$10^4 \cdot k_2$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
		Carben-Komplex *)	MA [62]
1.	Cyclopentadien	1085	920
2.	2-Phenylbutadien	159	6.00
3.	2-Methoxybutadien	50.5	-
4.	1-Methoxybutadien	20.2	8.41
5.	2,3-Dimethylbutadien	17.7	3.35
6.	2,3-Dimethoxybutadien	16.6	-
7.	2-Methylbutadien	8.60	1.54
8.	Cyclohexadien	1.78	1.32
9.	1-Phenylbutadien	0.88	1.12
10.	2,4-Pentadien	0.67	2.27
11.	1,3-Butadien	0.60	0.68

*) Literatur [20]: mit Ausnahme der Diene 2. und 9.

[62] Ch. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, Chem. Ber. **113**, 1663 (1980)

In **Tabelle 25** wurden das 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** und das 2-Phenyl-1,3-butadien **19b** bezüglich ihrer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 in die Reihe der von Th. ALBRECHT [20] untersuchten Diene eingeordnet.

Der k_2 -Wert für das 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** (Nr.9) bei der Reaktion mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** entspricht recht genau dem für die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid. Hier zeigt sich erneut die vergleichbare Reaktivität von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit der von Maleinsäureanhydrid, die Th. ALBRECHT [20] schon feststellen konnte. Maleinsäureanhydrid ist bekannt für seine hohe Reaktivität bei normalen DIELS-ALDER-Reaktionen, was bedeutet, daß es sich beim Carben-Komplex um ein sehr reaktives Dienophil handelt. Eine Diskussion bezüglich der Reihenfolge in der Reaktivität bei den restlichen Dienen wurde bereits von Th. ALBRECHT [20] durchgeführt, so daß an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet werden kann.

Ein Besonderheit zeigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für das 2-Phenyl-1,3-butadien **19b**. Die Reaktivität ist vergleichsweise hoch und übertrifft die von Maleinsäureanhydrid um den Faktor 27. Dadurch liegt es nach Cyclopentadien (Nr.1) an zweiter Stelle bei der Reaktion mit dem Carben-Komplex und ist damit reaktiver als 1-Methoxybutadien (Nr.4), welches wiederum bei der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid die zweite Position einnimmt.

Dieses überraschende Ergebnis wird im folgenden Kapitel etwas näher betrachtet.

5.5. VERGLEICH DER REAKTIVITÄTEN VON 1- UND 2-SUBSTITUIERTEN DIENEN BEI DER REAKTION MIT PENTACARBONYL[VINYL-(METHOXY)CARBEN]WOLFRAM **3**

Um die Besonderheit dieses Phänomens herauszustellen, sind in **Tabelle 26** die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für mehrere 1- und

2-substituierte Diene gegenüber TCNE und Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** aufgeführt.

Tabelle 26: Reaktivitätsvergleich für 1- und 2-substituierte Diene gegenüber TCNE und Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3;
 k_{rel} -Werte [l/mol·s] bei [4+2]-Cycloadditionen**

Dien	TCNE [20°C, CH ₂ Cl ₂]	Carben-Komplex 3 [30°C, Dioxan]
1-Methoxy-butadien	50900	34
2-Methoxy-butadien	1750	84
1-Phenyl-butadien	380	1.5
2-Phenyl-butadien	190	260
1-Methyl-butadien	103	1.12
2-Methyl-butadien	45	14
Butadien	≡ 1.00	≡ 1.00

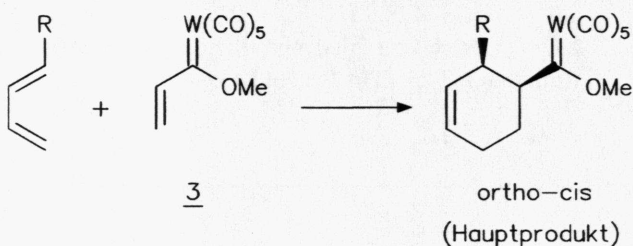
Der Reaktivitätsvergleich für jedes der Dien-Paare zeigt eine Umkehrung in der Reaktivität. Bei der Umsetzung mit TCNE reagieren die 1-substituierten Diene um den Faktor 2 - 29 mal schneller als die entsprechenden 2-substituierten Verbindungen. Der Carben-Komplex hingegen reagiert mit den 2-substituierten Molekülen 2 - 170 mal schneller als mit den 1-substituierten.

Die Umkehrung in der Reaktivität wurde von Th. ALBRECHT [20] bereits bemerkt und ausführlich diskutiert. Eine Begründung für dieses Phänomen ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Wie wir in Kapitel 4. gesehen haben, entstehen bei den Cycloadditionen mit den 1-substituierten Dienen die ortho-cis-Isomeren als Hauptprodukte. Auf dem Weg zum ortho-cis-Addukt nähern sich der 1-Substituent im Dien und das raumerfüllende Pentacarbonyl(carben)wolfram-Fragment stark an, das heißt die Aktivierungsbarriere der Reaktion wird angehoben und als Folge verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit (**Schema 17**). Bei den 2-substituierten Verbindungen spielt diese sterische Wechsel-

wirkung keine oder nur eine geringe Rolle. Th. ALBRECHT beobachtete bei den Methyl- und Methoxy-Verbindungen relativ geringe Unterschiede (Faktor 3 und 13). Die Ergebnisse bei den Phenyl-butadienen stützen seine Begründung, denn mit einem Faktor von 170 hebt sich die Phenyl-Verbindung von den anderen beiden deutlich ab, was mit dem vergleichsweise höheren sterischen Anspruch des Phenylrestes in Einklang steht. Die Ergebnisse zeigen, daß es sich hier nicht um eine Ausnahme handelt, sondern man kann davon ausgehen, daß Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 allgemein mit 2-substituierten Dienen schneller reagiert als mit 1-substituierten.

Schema 17: Reaktionsschema für die Umsetzung von Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 mit trans-1-substituierten Dienen



Nach dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit TCNE und MA wird im letzten Punkt auf den Vergleich mit dem Ester-Analogon, Acrylsäuremethylester 4 eingegangen.

5.6. REAKTIVITÄTSVERGLEICH VON PENTACARBONYL[VINYL(METHOXY)CARBEN]WOLFRAM **3** MIT ACRYLSÄUREMETHYLESTER **4** IN THERMISCHER UND LEWIS-SÄURE-KATALYSIERTER REAKTION

Bei der Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten von Acrylsäuremethylester **4** und seinem metallorganischen Analogon bietet sich 2-Phenyl-1,3-butadien **19b** als exemplarischer Vertreter der Aryl-1,3-butadiene an, da für diese Reaktion Literaturdaten vorhanden sind [50], die einen Vergleich mit dem Carben-Komplex erlauben. Literaturbekannt sind auch die Werte für Butadien und 2-Methyl-butadien, so daß auch der Vergleich mit weiteren acyclischen Dienen möglich ist.

Die Werte sind in den Tabellen 27, 28 und 29 zusammengefaßt.

Tabelle 27: RG-Vergleich verschiedener Dienophile gegenüber Butadien bei 20°C in Benzol [20] [50]

Dienophil	$10^4 k_2$ [l/mol·s]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3 + \text{AlCl}_3$	11.5
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{W}(\text{CO})_5}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	0.16
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	0.0001
AlCl ₃ -Kat: 115 000	W-Komplex-Kat: 1 600
<div style="text-align: center;"> $\underbrace{\hspace{15em}}_{f=72}$ </div>	

Tabelle 28: RG-Vergleich verschiedener Dienophile gegenüber 2-Methylbutadien bei 20°C in Benzol [20] [50]

Dienophil	$10^4 k_2$ [l/mol's]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3 + \text{AlCl}_3$	139
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{W}(\text{CO})_5}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	3.61
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	0.00019
AlCl ₃ -Kat: 732 000	W-Komplex-Kat: 19 000
<div style="text-align: center;"> $\underbrace{\hspace{15em}}$ $f=38$ </div>	

Tabelle 29: RG-Vergleich verschiedener Dienophile gegenüber 2-Phenyl-butadien 19b bei 20°C in Benzol [50] *).

Dienophil	$10^4 \cdot k_2$ [l/mol's]
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OCH}_3 + \text{AlCl}_3$	1087
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \overset{\text{W}(\text{CO})_5}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OCH}_3$	53
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OCH}_3$	0.00231
AlCl ₃ -Kat: 470 000	W-Komplex-Kat: 23 000
<div style="border-top: 1px solid black; width: 50%; margin: 0 auto;"></div> f=20	

Folgende Erkenntnisse ergeben sich aus den **Tabellen 27, 28 und 29**:

- a) Die Reaktivität steigt für jedes der Dienophile vom Butadien über das 2-Methyl-butadien zum 2-Phenyl-butadien 19b hin an. Wie für normale DIELS-ALDER-Reaktionen zu erwarten ist steigt, die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Einführen von elektronenspendenden Substituenten im Dien an.

*) Der Wert für den Carben-Komplex 3 ($k_2 = 53 \cdot 10^{-4}$ l/mol's) wurde folgendermaßen abgeschätzt:

Wie Th. Albrecht zeigen konnte, ist die Lösungsmittelabhängigkeit für die Reaktionen des Carben-Komplexes gering. Für Butadien und 2-Methylbutadien wurden die k_2 -Werte bei 20°C in Benzol und bei 30°C in Dioxan gemessen. Bildet man für jedes Dien das Verhältnis dieser k_2 -Werte und berechnet daraus den Mittelwert für beide Diene, so kann man mit Hilfe des k_2 -Wertes für 2-Phenyl-1,3-butadien 19b bei 30°C in Dioxan den Wert bei 20°C in Benzol abschätzen.

- b) Der Vergleich der Reaktivitäten innerhalb einer Tabelle ergibt einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom Acrylsäuremethylester 4 über den Carben-Komplex zur Lewis-Säure-katalysierten Reaktion.

Der Carben-Komplex übertrifft deutlich die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion. Der Faktor steigt von 1.600 bei Butadien bis auf einen beachtlichen Wert von 23.000 beim 2-Phenyl-butadien 19b an.

Betrachtet man die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lewis-Säure-Katalyse erkennt man nochmals einen starken Anstieg in der Reaktivität.

Der Unterschied zwischen Lewis-Säure-Katalyse und der Reaktion mit dem Carben-Komplex ist für alle drei Diene ungefähr gleich groß.

Schlußbemerkung:

Die Reaktivität von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 entspricht etwa der von Maleinsäureanhydrid und ist im Vergleich zum Acrylsäuremethylester 4 etwa 1.600 - 23.000 mal höher. Die Lewis-Säure-Katalyse ist jedoch noch um einen Faktor von 20 - 72 wirksamer.

KAPITEL 6

CARBEN-KOMPLEXE ALS 4π -SYSTEME

6.1. EINFÜHRUNG

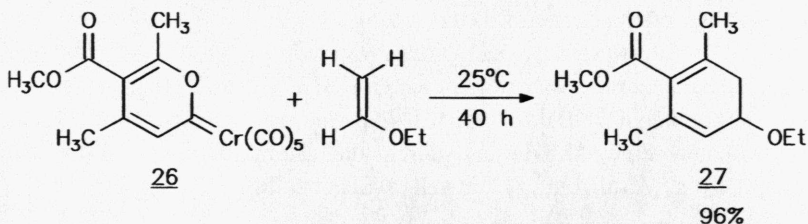
Hinter der Idee, Carben-Komplexe in 4π -Systeme einzubauen, steckt folgende Überlegung:

Ist es möglich, durch den Einbau eines Pentacarbonyl(carben)metall-Fragments in ein Dien die Energie des HOMO's soweit abzusenken, daß dieses Dien mit elektronenreichen Dienophilen $\text{LUMO}_{\text{Dien}}\text{-HOMO}_{\text{Phil}}$ -kontrollierte DIELS-ALDER-Reaktionen, d.h. also $[4+2]$ -Cycloadditionen des inversen Typs eingeht? Der stark elektronenanziehende Effekt der Carbengruppierung, der für die hohe Reaktivität von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 als Dienophil in normalen DIELS-ALDER-Reaktionen verantwortlich ist, läßt diese Vermutung zu.

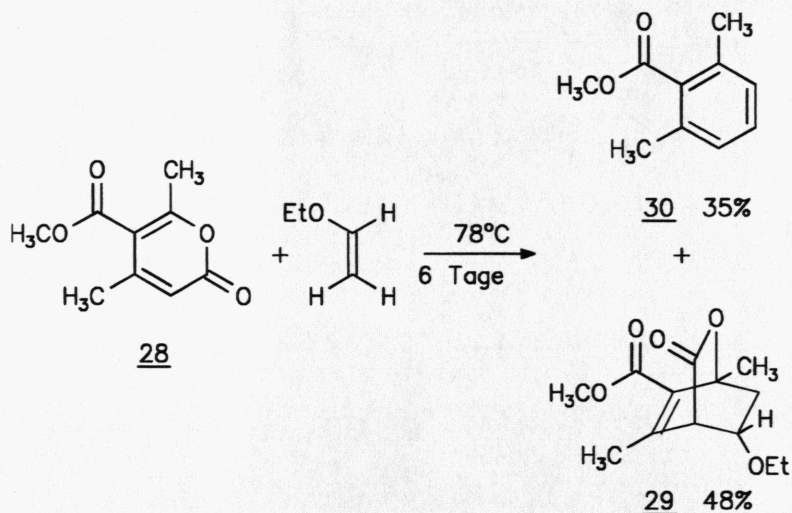
Über die erste inverse DIELS-ALDER-Reaktion mit Carben-Komplexen berichteten erstmals 1990 W.D. WULFF und Mitarbeiter [18]. Es war ihnen gelungen, elektronenreiche Dienophile, wie Enoether, Enamine und Ketenacetale, mit Pyranilyden-Komplexen umzusetzen (Schema 18).

[18] S.L.B. Wang und W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **112**, 4550 (1990)

Schema 18: Umsetzung von Pentacarbonyl[4,6-dimethyl-5-carbomethoxypyranlyden-carben]chrom 26 mit Ethylvinylether



Schema 19: Umsetzung von 4,6-Dimethyl- α -pyron-5-carbonsäuremethylester 28 mit Ethylvinylether



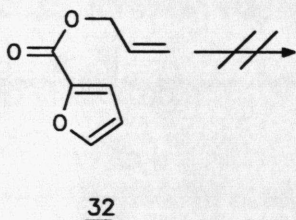
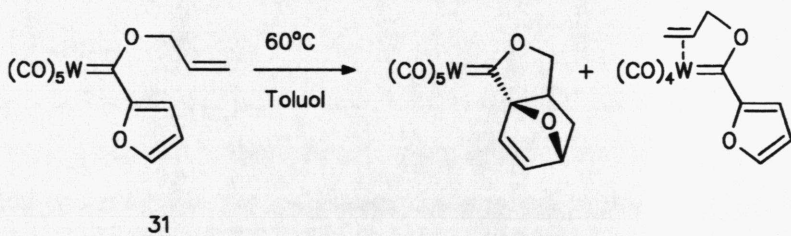
Vergleicht man die Reaktionsbedingungen für die Reaktion des Pyranlyden-Komplexes 26 mit denen für die Reaktion des α -Pyrons 28, so fällt die deutlich kürzere Reaktionszeit beim Pyranlyden-Komplex 26 auf.

Bei der Reaktion mit dem Pyranlyden-Komplex 26 bleibt die Reaktion auf der Stufe der Dehydrobenzole 27 stehen, bei den α -Pyronen kommt es hingegen zur Bildung des Primäradduktes 29 und der aromatisierten

Verbindung 30. Die Erklärung hierfür liegt in der leichten Abspaltbarkeit des Metallhexacarbonyls in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion unter den Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur. Die Abspaltung von CO_2 erfolgt erst bei höheren Temperaturen.

Ebenfalls im Jahre 1990 veröffentlichten K.H. Dötz und Mitarbeiter [19] eine intramolekulare DIELS-ALDER-Reaktion des inversen Typs. Auch sie konnten eine Aktivierung durch die Einführung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments in Verbindung 31 feststellen (Schema 20).

Schema 20: Intramolekulare [4+2]-Cycloaddition von Carben-Komplex 31



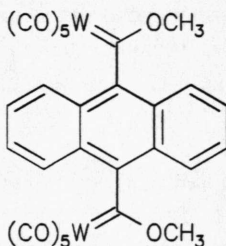
Für die sauerstoffanalogen Verbindungen wie z.B. 32 sind bisher keine intramolekularen DIELS-ALDER-Reaktionen bekannt [19].

Anhand der Arbeiten von W.D. WULFF und K.H. Dötz konnte gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, inverse DIELS-ALDER-Reaktionen mit Carben-Komplexen durchzuführen.

Unser Interesse lag an der Erforschung der Möglichkeiten, weitere Diene mit Carbengruppierungen in inversen DIELS-ALDER-Reaktionen einzusetzen.

Th. ALBRECHT [20] hat in seiner Dissertation bereits versucht, Carben-Komplexe in 4π -Systeme einzubauen, wobei das Pentacarbonyl(carben)-metall-Fragment in Konjugation zum 4π -System stehen soll.

Es gelang ihm, den zweikernigen, 9,10-disubstituierten Carben-Komplex 32 des Anthracens, darzustellen. Hier zeigt sich jedoch, wie durch Röntgenstrukturanalyse sehr schön gezeigt werden konnte, daß das 4π -System durch die beiden, sterisch sehr anspruchsvollen $W(CO)_5$ -Reste, gegenüber dem Angriff von 2π -Systemen abgeschirmt ist und somit keine DIELS-ALDER-Reaktionen ablaufen können.



32

Diese Erfahrungen wurden bei den Überlegungen zur Auswahl des angestrebten "Ziel-Diens" berücksichtigt.

Die vergeblichen Versuche von Th. ALBRECHT, den 1-substituierten Carben-Komplex des Butadiens als einen Vertreter für die acyclischen Diene darzustellen, ließen dieses Dien ausscheiden. Ein Hauptproblem bei der Synthese war die Bildung von isomerenreinem Edukt. Es bildeten sich immer cis/trans-Isomerengemische, die ein weiteres Vorgehen sinnlos machten. Um dieses Problem der cis/trans-Isomerie zu umgehen, sollte es sich beim erneuten Versuch um ein cyclisches Dien handeln. Cyclopentadien wäre aufgrund seiner zu erwartenden Reaktivität eine interessante Verbindung, jedoch befürchteten wir Probleme durch sigmatrope H-Verschiebungen im Laufe der Synthese. Aus diesem Grund wurde Cyclohexadien als Dien gewählt. Die Probleme mit der starken sterischen Abschirmung des Reaktionszentrums bei zweikernigen

Komplexen verstärkten unseren Entschluß, die Synthese des 1-substituierten Carben-Komplexes des Cyclohexadiens zu versuchen.

6.2. DARSTELLUNG VON PENTACARBONYL-[METHOXY(1,3-CYCLOHEXADIEN-1-YL)-CARBEN]WOLFRAM 33

6.2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Für die Synthese von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-carben]wolfram 33 ist es naheliegend, nach dem klassischen Verfahren vorzugehen, bei dem die lithiumorganische Verbindung mit dem Wolframhexacarbonyl umgesetzt und anschließend der entstandene Acylmetallat-Komplex alkyliert wird.

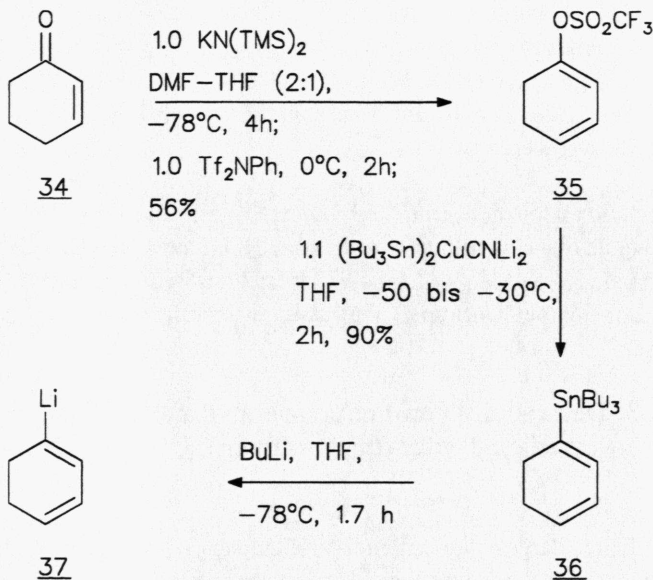
Analog der Darstellung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 geht man hierbei von der Brom-Verbindung aus. Eine CAS-Online-Recherche ergab, daß in der Literatur nur eine Synthese für das 1-Brom-cyclohexadien beschrieben ist [63]. Das 1-Brom-cyclohexadien entsteht bei dieser Darstellung im Gemisch mit dem isomeren 2-Brom-cyclohexadien im Verhältnis 1:2 mit nur 40% Ausbeute für das Isomerengemisch. Eine Trennung der beiden Isomeren ist nur durch präparative Gaschromatographie möglich. Diese Probleme im Ansatz der Synthese waren Anlaß dafür, eine Synthesemöglichkeit für das Cyclohexadien-1-yl-lithium zu suchen, die nicht von der Bromverbindung ausgeht.

In einer Arbeit von E.J. COREY und H. KIGOSHI [64] aus dem Jahr 1991 findet sich die Darstellung für die gewünschte Lithium-Verbindung 37 (Schema 21).

[63] A.T. Bottini und W. Shear, J. Org. Chem. **30**, 3205 (1965)

[64] E.J. Corey und H. Kigoshi, Tetrahedron Lett. **32**, 5025 (1991)

Schema 21: Darstellung von Cyclohexadien-1-yl-lithium 37 nach E.J. COREY [64] [65]



6.2.2. Darstellung von Cyclohexadien-1-yl-lithium 37 [64] [65]

Ausgehend von 2-Cyclohexen-1-on 34 wird zunächst der Trifluormethansulfonsäure-(1,3-cyclohexadien-1-yl)ester 35 hergestellt. Durch Reaktion von 34 mit Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid entsteht das 1-Cyclohexadienolat-anion, welches mit N,N-Bis-(trifluormethansulfonyl)-anilin zum Triflat 35 umgesetzt wird. M. KAWANISI et al. [66] konnten zeigen, daß nur bei Verwendung des Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amids in DMF-THF 2:1 das gewünschte 1-Dienolat entsteht. Bei Verwendung der Natrium-Verbindung entsteht z.B. in einem Anteil von 25% das 2-Dienolat. Mit der Wahl des richtigen Amids und des richtigen Lösungsmittelgemisches konnte das Problem der Isomerenbildung auf

[65] E.J. Corey, persönliche Mitteilung, August 1993

[66] M. Kawanisi, Y. Itoh, T. Hieda, S. Kozima, T. Hitomi und K. Kobayashi, Chemistry Lett., 647 (1985)

dieser Stufe der Synthesesequenz gelöst werden. Die Ausbeute liegt bei 42% (Lit. [64] [65] 56%).

Als nächstes wurde das Triflat **35** mit einem Organo-cuprat zum Tributyl-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-zinn **36** umgesetzt. Die Beschreibung dieser Reaktion geht auf W.D. WULFF und Mitarbeiter [67] [68] zurück. Mit 72% Ausbeute konnte die Literatúrausbeute ([64] [65]) von 90% fast reproduziert werden.

Durch Reaktion der Zinn-Verbindung **36** mit BuLi in THF bei -78°C konnte das Cyclohexadien-1-yl-lithium **37** erhalten werden. Die Lithium-Verbindung wurde analog der Darstellung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** sofort weiter umgesetzt.

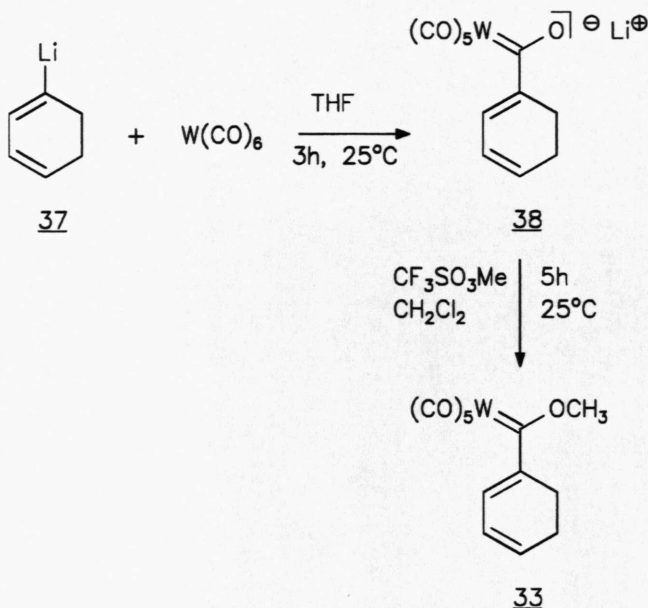
6.2.3. Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram **33**

Die frisch dargestellte Lithium-Verbindung **37** wird mit Wolframhexacarbonyl zur Reaktion gebracht. Anders als bei der Synthese von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** bildet sich nur langsam die orange-rote Farbe, welche charakteristisch für das Auftreten des Carben-Komplex-Anions ist. Auf die Isolierung des Anions als Tetramethylammoniumsalz wurde verzichtet und statt dessen das Lithiumsalz **38** direkt mit dem Trifluormethansulfonsäuremethylester alkyliert. Auch hier trat die Farbvertiefung nach dunkelrot erst allmählich auf. Nach fünf Stunden bei Raumtemperatur wurde die Verbindung vom Lösungsmittel befreit und durch Chromatographie gereinigt (Schema 22). Der Carben-Komplex **33** konnte in 22%iger Ausbeute, ausgehend von der Zinn-Verbindung **36**, isoliert werden. Es handelt sich hierbei um einen dunkelroten, zähen Feststoff, der deutlich stabiler gegenüber Polymerisation ist als Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3**.

[67] W.D. Wulff, G.A. Peterson, W.E. Bauta, K.-S. Chan, K.L. Faron, S.R. Gilbertson, R.W. Kaesler, D.C. Yang und Ch.K. Murray, J. Org. Chem. **51**, 279 (1986)

[68] S.R. Gilbertson, C.A. Challener, M.E. Bos und W.D. Wulff, Tetrahedron Lett. **29**, 4795 (1988)

Schema 22: Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33



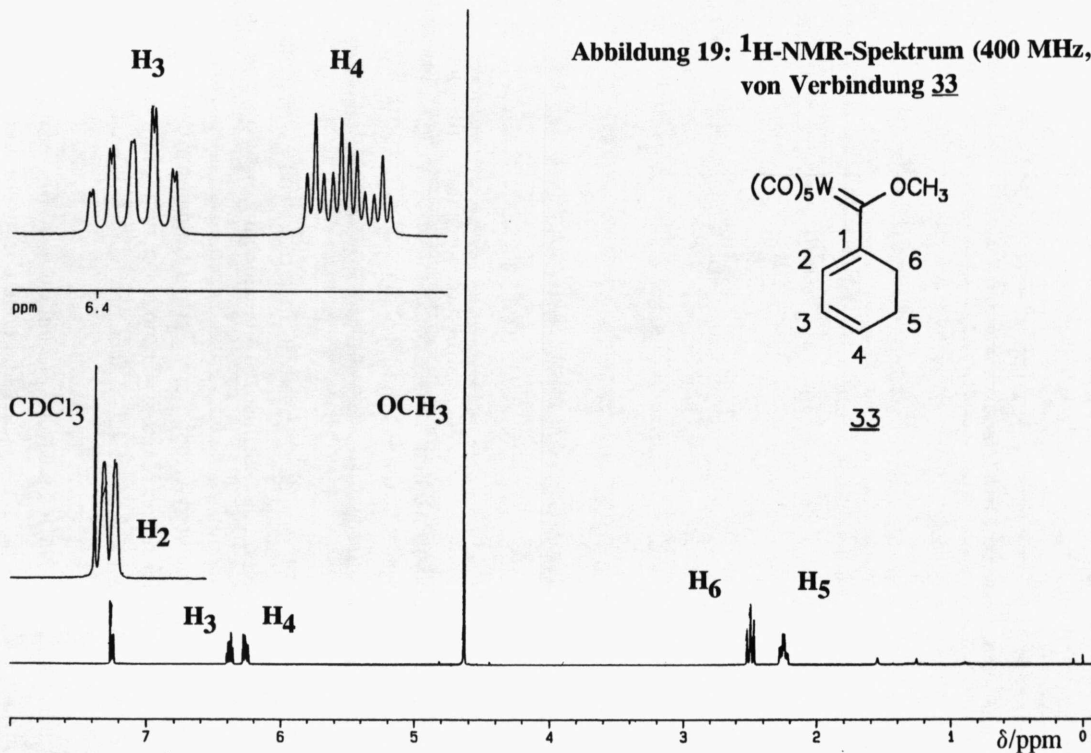
Im folgenden soll noch kurz der Strukturbeweis mit Hilfe der NMR-Spektroskopie geführt werden.

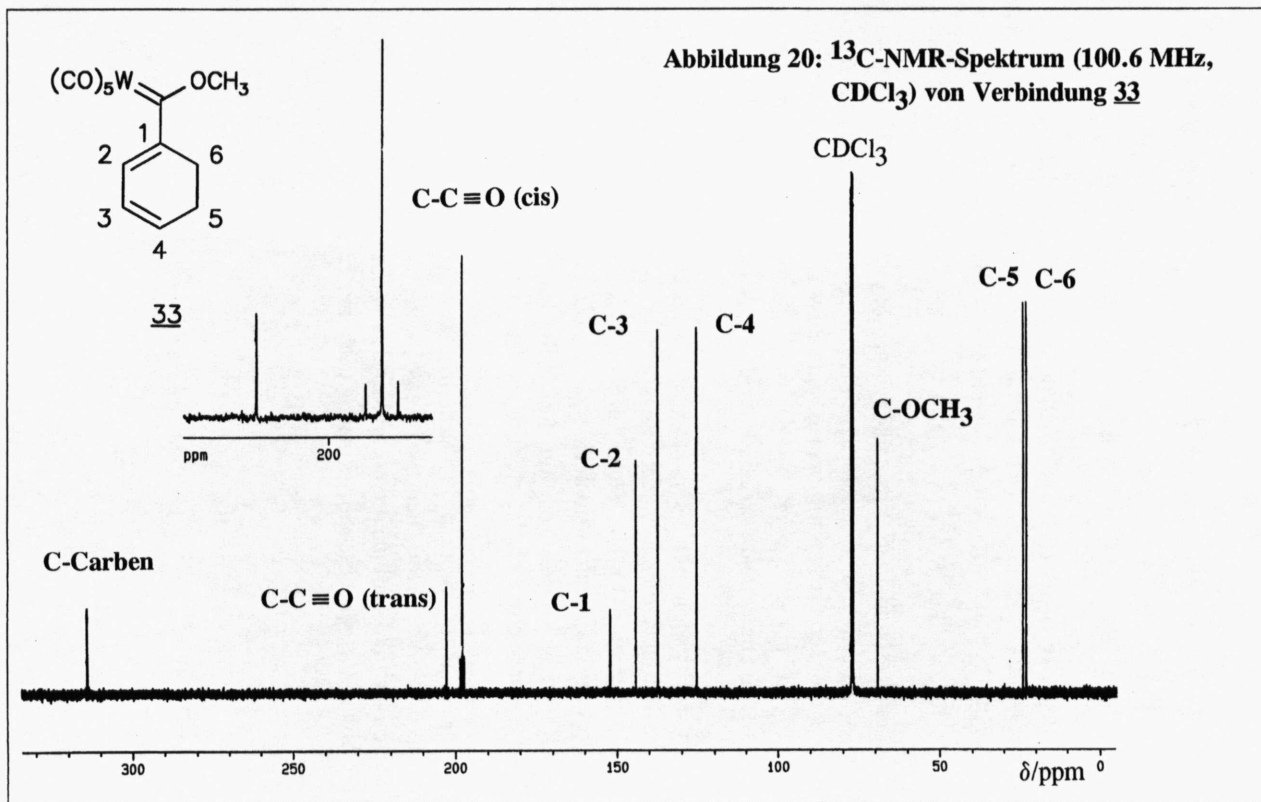
Das hochaufgelöste Massenspektrum konnte die berechnete Molmasse exakt bestätigen.

In **Abbildung 19** ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 33 dargestellt. Die Werte der chemischen Verschiebungen entsprechen denen vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen. Charakteristisch ist der δ -Wert für die Methoxy-Gruppe am Carben-Kohlenstoff bei $\delta = 4.63$ ppm. Zum Vergleich, die Methoxy-Gruppen der ortho-trans-Isomeren bei den Cycloaddukten in Kapitel 4.1. erscheinen bei $\delta = 4.66$ - 4.68 ppm.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abbildung 20**) ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die hohe chemische Verschiebung für den Carben-Kohlenstoff ($\delta = 314.17$ ppm) sowie die δ -Werte für die Carbonyl-Kohlenstoffe "trans" ($\delta = 202.86$ ppm) und "cis" ($\delta = 197.93$ ppm) decken sich mit bekannten Literaturwerten [57] [59].

Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3)
von Verbindung 33





6.3. UMSETZUNGEN MIT MÖGLICHEN DIENO- PHILEN

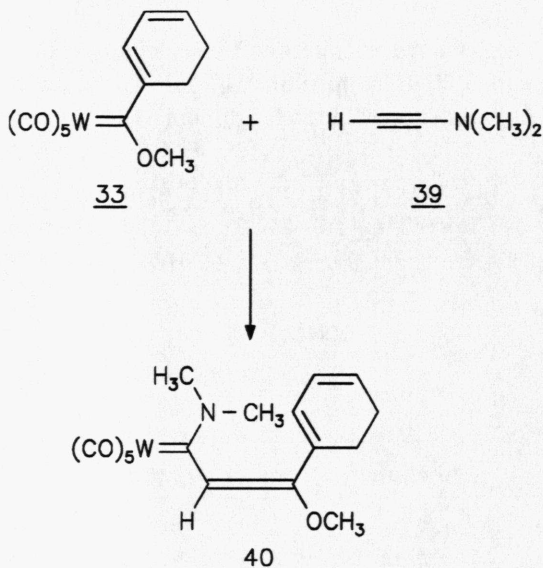
Bei den Versuchen, Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-carben]wolfram 33 in inversen DIELS-ALDER-Reaktionen umzusetzen, wurde auf bekanntermaßen reaktive Dienophile wie die Inamine und Cyclooctin zurückgegriffen.

Bei der Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-carben]wolfram 33 mit verschiedenen Inaminen verschwindet die intensiv rote Farbe des Carben-Komplexes binnen weniger Sekunden und man erhält eine gelbe Lösung. Die gelbe Farbe war in vorhergehenden Reaktionen immer charakteristisch für das Auftreten der Cycloaddukte.

Für die Reaktion mit 1-Dimethylamino-propin und 1-Dimethylamino-acetylen 39 gelang es, DC-reine Reaktionsprodukte zu isolieren. Die ^1H -NMR-Spektren (80 MHz) zeigen, daß strukturanaloge Reaktionsprodukte vorliegen, jedoch kann man auch erkennen, daß es sich nicht um DIELS-ALDER-Produkte handeln kann. Mit Hilfe des Massenspektrums konnte gezeigt werden, daß ein 1:1-Addukt von Dien und Dienophil vorliegt.

Für das Reaktionsprodukt 40 wurde die Struktur näher untersucht. Wie schon vermutet wurde, liegt nicht das DIELS-ALDER-Addukt vor. Es handelt sich bei Verbindung 40 um das Insertionsprodukt des Inamins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung (Schema 23).

Schema 23: Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33 mit 1-Dimethylamino-acetylen 39 zum Insertionsprodukt Pentacarbonyl[(dimethylamino)(2-cyclohexadien-1-yl-2-methoxy-ethenyl)carben]wolfram 40



Diese Reaktionsmöglichkeit der Carbene wurde bereits von K.H. DÖTZ [69] [70] untersucht. Er konnte für eine Vielzahl von Carben-Komplexen und Inaminen die Reaktionsprodukte isolieren und charakterisieren. Dabei gelang es ihm zu zeigen, daß stereoselektiv die E-Isomeren entstehen (bzgl. C=C-Doppelbindung). Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von Pentacarbonyl[(dimethylamino)(2-cyclohexadien-1-yl-2-methoxy-ethenyl)carben]wolfram 40 beweist die Struktur des Insertionsproduktes. Vergleichbare Verbindungen liefert auch eine Arbeit von L.S. HEGEDUS [71].

Die Zuordnung der Signale für die beiden NCH_3 -Gruppen und die OCH_3 -Gruppe wurde mit Hilfe der Literatur-Werte in den **Tabellen 30**

[69] K.H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977)

[70] H. Fischer und K.H. Dötz, Chem. Ber. **113**, 193 (1980)

[71] R. Imwinkelried und L.S. Hegedus, Organometallics **7**, 702 (1988)

	40 δ/[ppm]	42 δ/[ppm]
NCH ₃ (Z)	3.81	3.89
NCH ₃ (E)	3.36	3.32
OCH ₃	3.53	-

Im ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 21**) von Pentacarbonyl[(dimethyl-amino)(2-cyclohexadien-1-yl-2-methoxyethenyl)carben]wolfram **40** zeigt sich eine Besonderheit für die Z-ständige NCH₃-Gruppe. Das erwartete Singulett spaltet mit einer Kopplungskonstante von $J = 1.0$ Hz zu einem Dublett auf. Ferner zeigt das Singulett für das olefinische Proton H₁ eine Verbreiterung. Die Kopplung ist insofern erstaunlich, da sie über ein Heteroatom (Stickstoff) verläuft. Um sicher zu sein, daß es sich um eine Kopplung handelt, wurde das Spektrum in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (CDCl₃ und C₆D₆) aufgenommen. Für jedes Spektrum konnte die gleiche Kopplungskonstante von $J = 1.0$ Hz gemessen werden. Durch $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung wurde gezeigt, daß die Aufspaltung zum Dublett verschwindet, wenn man auf das olefinische Proton H₁ bei $\delta = 6.19$ ppm einstrahlt.

Einen weiteren Strukturbeweis liefert noch das ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abbildung 22**). Alle Signale stimmen mit denen der vorgeschlagenen Struktur überein. Charakteristisch ist die Hochfeldverschiebung des Signals für den Carben-Kohlenstoff im Vergleich zu Alkoxy-Carben-Komplexen. Mit $\delta = 244.3$ ppm liegt die chemische Verschiebung im typischen Bereich für Amino-Carben-Komplexe. Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Sauerstoff, kommt es zu einer geringeren Entschirmung des Carben-Kohlenstoffs und somit zu einer Hochfeldverschiebung (zum Vergleich: $\delta = 314.2$ ppm bei Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram **33**).

Insertionsreaktionen sind nicht nur bei Alkinen, sondern u.a. auch bei Enaminen [72] und Enolethern [73] bekannt. Ferner diskutiert man im Mechanismus des technisch sehr wichtigen Verfahrens der Olefinpolymerisation nach Ziegler und Natta die Insertion eines Alkens in die Ti-C-Bindung [4].

[72] K.H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber. **114**, 1980 (1981)

[73] J. Levisalles, H. Rudler und D. Villemin, J. Organomet. Chem. **146**, 259 (1978)

Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3)
von Verbindung 40

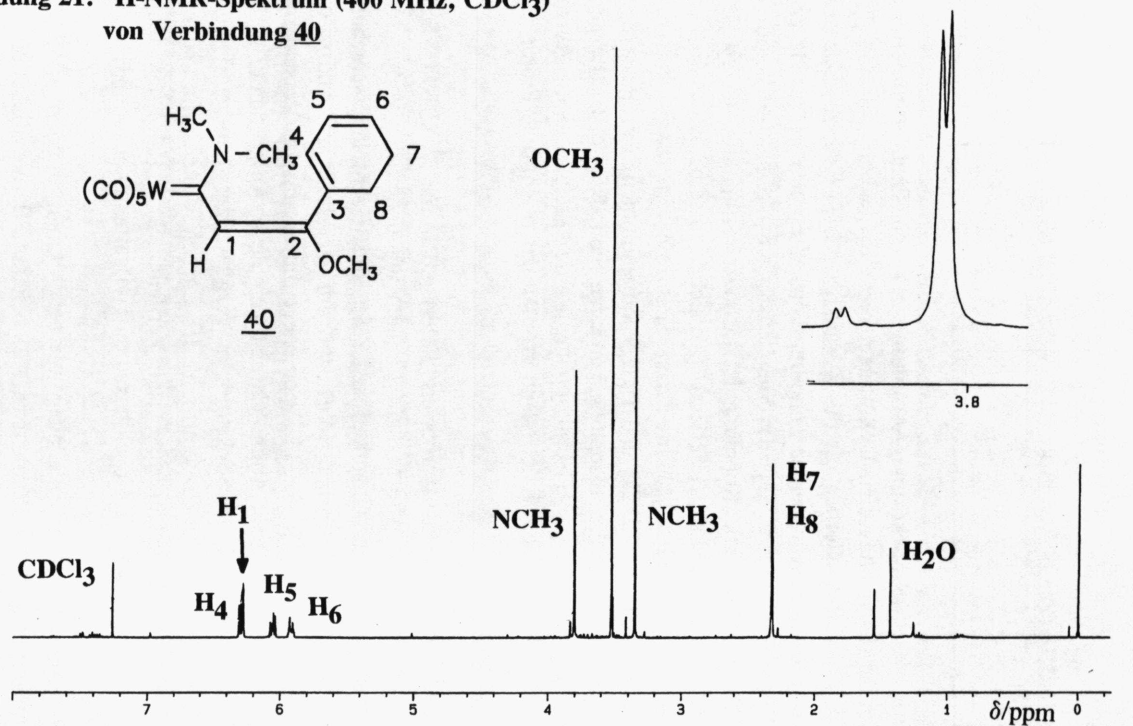
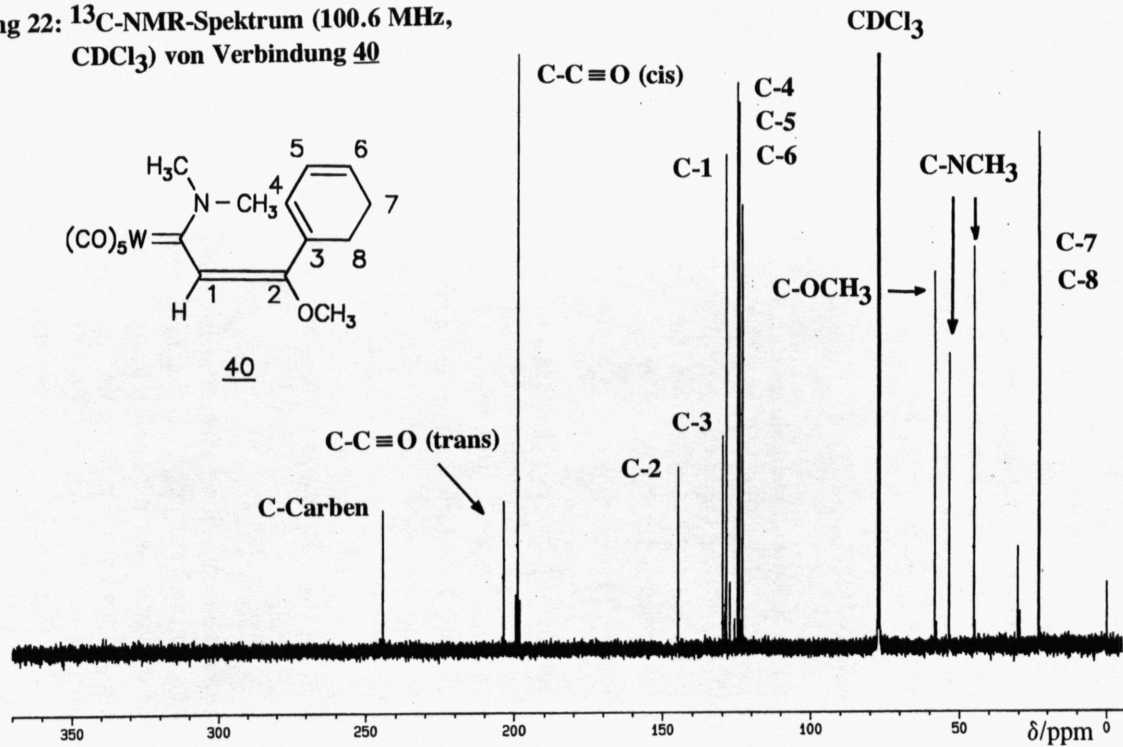


Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3) von Verbindung 40



Bei der Umsetzung mit Cyclooctin konnte nur eine mit trimeren Cyclooctin stark verunreinigte Verbindung isoliert werden. Die lange Reaktionszeit von 15 Tagen bei Raumtemperatur hat eher zu einer Trimerisierung des Cyclooctins als zu einer Reaktion mit dem Carben-Komplex geführt. Das ^1H -NMR-Spektrum läßt keine Aussage zu und das Massenspektrum zeigt, daß neben dem trimeren Cyclooctin nur sehr wenig eines 1:1-Adduktes vorliegt.

Schlußfolgerung:

Bei der Reaktion von elektronenreichen Dienophilen mit Pentacarbonyl-[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram **33** kommt es nicht wie erhofft zu DIELS-ALDER-Reaktionen, sondern zu Insertionsreaktionen. Durch den elektrophilen Charakter des Carben-Kohlenstoffs treten die elektronenreichen Dienophile als nucleophile, und nicht als dienophile Reaktionspartner auf.

Die Beispiele machen deutlich, daß das 4π -System von Pentacarbonyl-[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram **33** in $[4+2]$ -Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf zu wenig reaktiv ist.

Um die Reaktion doch noch in die gewünschte Richtung zu lenken, könnte man versuchen, das 4π -System durch elektronenanziehende Substituenten zusätzlich zu aktivieren. Ferner sollte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, trotz der Bedenken unter sterischen Gesichtspunkten, eine zweite Carben-Gruppierung in den Cyclohexadien-Ring einzuführen.

Insgesamt betrachtet, unter Einbeziehung der Ergebnisse und Erfahrungen von Th. ALBRECHT [20], kann man sagen, daß weitere Untersuchungen in diese Richtung nur mit großem präparativen Aufwand zur Darstellung von geeigneten Dienen möglich sind. Hierbei ist zu bezweifeln, ob man die Diene derart für inverse DIELS-ALDER-Reaktionen aktivieren kann, daß sie in Konkurrenz zu den sehr schnellen Insertionsreaktionen treten können. Die Beispiele von W.D. Wulff [18] haben jedoch gezeigt, daß man diese Möglichkeit nicht völlig ausschließen sollte.

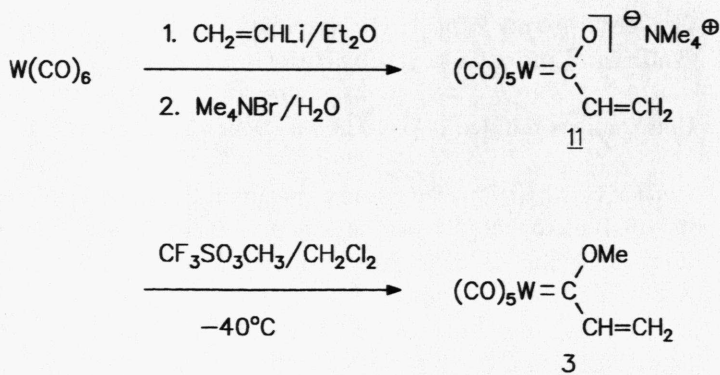
KAPITEL 7

ZUSAMMENFASSUNG

1. Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 (Kapitel 2.)

Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 läßt sich nach der Methode von D.W. MACOMBER [22] in einer zweistufigen Synthese darstellen. Das bei der Reaktion von Wolframhexacarbonyl mit Vinylolithium entstehende Lithiumsalz des Carben-Komplexes kann als Tetramethylammoniumsalz in mäßigen Ausbeuten gefällt werden. Die Methylierung zum Pentacarbonyl-[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 mit Trifluormethansulfonsäuremethylester verläuft sauber und in guten Ausbeuten.

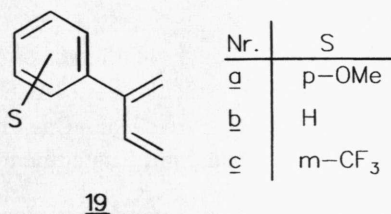
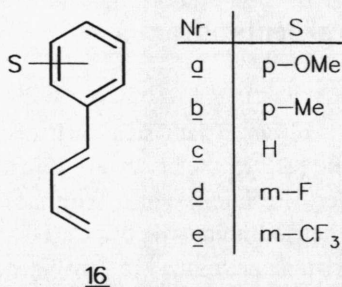
Mit dem Tetramethylammoniumsalz hat man eine relativ luftstabile und lagerfähige Vorstufe zur Verfügung, aus der schnell der Carben-Komplex 3 freigesetzt werden kann.



2. Darstellung der Diene

a) 1-Aryl-1,3-butadiene 16 (Kapitel 3.1.)

Die 1-Aryl-1,3-butadiene wurden nach dem Verfahren von J. DREXLER [23] in einer mehrstufigen Synthese in guten Ausbeuten aus den entsprechend substituierten Benzaldehyden, hergestellt.



b) 2-Aryl-1,3-butadiene 19 (Kapitel 3.2.)

Die Synthese der 2-Aryl-1,3-butadiene erfolgt analog der Vorschrift von C.S. MARVEL und R.G. WOOLFORD [37] für das unsubstituierte 2-Phenyl-1,3-butadien 19b. Dien 19c konnte auf diese Weise erstmals dargestellt werden.

3. Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram 3 mit den arylsubstituierten Dienen

a) Umsetzungen mit den 1-Aryl-1,3-butadienen 16 (Kapitel 4.1.)

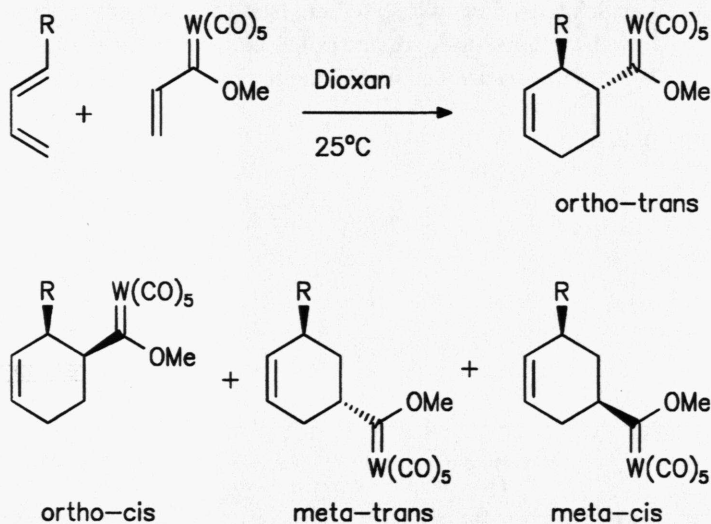
Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 konnte erfolgreich mit fünf unterschiedlich substituierten 1-Aryl-1,3-butadienen bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten zu DIELS-ALDER-Addukten umgesetzt werden.

Die Analyse der Addukte erfolgte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie und durch GC-MS-Kopplung.

Die Carben-Addukte wurden mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ zu den Methylestern oxidiert, gaschromatographisch analysiert und

massenspektroskopisch charakterisiert. Durch Vergleich (Retentionszeiten im Gaschromatogramm, Fragmentierungsmuster im Massenspektrum und ^1H -NMR-Spektrum) mit den Addukten aus der thermischen und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion, konnten die einzelnen Isomere (meta-cis/trans und ortho-cis/trans) zugeordnet werden.

Schema: Darstellung der möglichen Isomeren bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3 mit 1-substituierten 1,3-Butadienen**



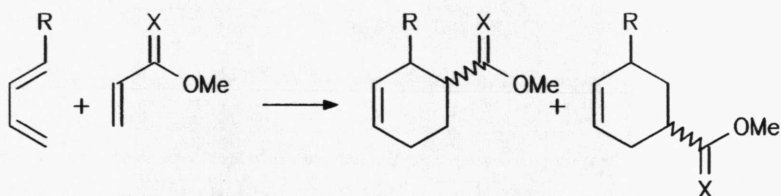
Die Isomerenverhältnisse der Addukte zeigen durchwegs eine deutliche Selektivität zugunsten der ortho-Isomeren. In allen Fällen liegen die Verhältnisse bei, oder nahe bei 100:0, was an die Selektivität von Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen erinnert. Entsprechend den allgemeinen Ergebnissen bei thermischen Reaktionen überwiegen auch bei den Carben-Reaktionen die ortho-cis-Isomeren gegenüber den ortho-trans-Isomeren (Verhältnis 2:1 bis 4:1). Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch den Vergleich der Integrale für die Methoxygruppen der einzelnen Isomeren bei den Carben-Addukten, und durch gaschromato-

graphische Analyse, geben den gefundenen Werten ein hohes Maß an Zuverlässigkeit.

Die Gegenüberstellung der Isomerenverhältnisse aus der Reaktion des oxidierten Carben-Komplexes, der thermischen Reaktion des Acrylsäuremethylesters 4 und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion, mit 1-Phenyl-1,3-butadien 16c als exemplarischen Vertreter der 1-Aryl-1,3-butadiene, erlaubt eine Einordnung der Regio- und Stereoselektivität des Carben-Komplexes 3 bei DIELS-ALDER-Reaktionen.

Tabelle: Vergleich der Produktverteilung isomerer 3-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden in Flächenprozent (GC-Analyse)

R = Ph, X = O



Isomere	thermisch <u>21</u>	oxidierten Carben- Komplex <u>22c</u>	BF ₃ -katalysiert
ortho-trans	38.7%	31.1%	7.9%
ortho-cis	58.4%	68.5%	92.1%
meta-trans	1.2%	-	-
meta-cis	1.7%	0.4%	-
ortho:meta	97.1 : 2.9	99.6 : 0.4	100 : 0

Tabelle : Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der *trans*-1-Aryl-1,3-butadiene **16a** bis **16e** mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** in Dioxan bei Raumtemperatur (NMR-Methode)

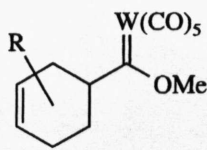
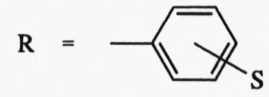
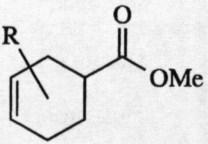
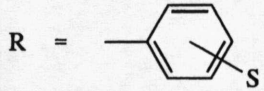
 20	 R =				
	S=p-MeO a	S=p-Me b	S=H c	S=m-F d	S=m-CF ₃ e
ortho-trans	29.7%	33.3%	31.3%	22.6%	20.3%
ortho-cis	70.3%	66.7%	68.7%	76.3%	79.7%
meta-trans	-	-	-	-	-
meta-cis	-	-	-	1.1%	-
ortho : meta	100 : 0	100 : 0	100 : 0	98.9 : 1.1	100 : 0
Ausbeute	100%	92%	100%	85%	77%

Tabelle : Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der *trans*-1-Aryl-1,3-butadiene **16a** bis **16e** mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** in Dioxan bei Raumtemperatur und anschließender Oxidation mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in Aceton (GC-MS-Methode)

 22	 R =				
	S=p-MeO a	S=p-Me b	S=H c	S=m-F d	S=m-CF ₃ e
ortho- <i>trans</i>	30.7%	37.1%	31.1%	23.6%	22.2%
ortho- <i>cis</i>	69.3%	62.9%	68.5%	74.9%	77.8%
meta- <i>trans</i>	-	-	-	0.4%	-
meta- <i>cis</i>	-	-	0.4%	1.1%	-
ortho : meta	100 : 0	100 : 0	99.6 : 0.4	98.5 : 1.5	100 : 0
Ausbeute (Oxidation)	76%	100%	77%	75%	62%

Zusammenfassend ergibt sich, daß Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** ein selektiveres Dienophil ist als der Acrylsäuremethylester **4**; jedoch erreicht der Carben-Komplex nicht die Selektivität der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion.

b) Umsetzungen mit den 2-Aryl-1,3-butadienen **19 (Kapitel 4.2.)**

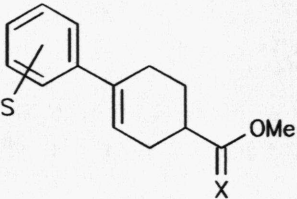
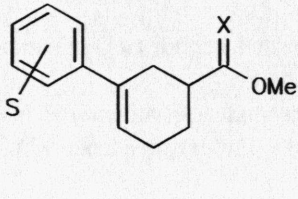
Die DIELS-ALDER-Addukte der Umsetzungen von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit den 2-Aryl-1,3-butadienen konnten in guten Ausbeuten isoliert werden.

Bei der Reaktion von 2-substituierten Dienen mit unsymmetrisch-substituierten Dienophilen kann es zur Bildung von para- und meta-Isomeren kommen.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse wurde im Prinzip so, wie bei den 1-Aryl-1,3-butadienen geschildert, durchgeführt.

Entsprechend früherer Erfahrungen überwiegen auch bei den DIELS-ALDER-Reaktionen mit Carben-Komplexen deutlich die para-Isomeren.

Tabelle: Übersicht über die Produktverhältnisse für die Reaktionen der 2-Aryl-1,3-butadiene **19a bis **19c** mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** in Dioxan bei Raumtemperatur (NMR-Methode, δ in ppm)**

	<table><tr><th>Nr.</th><th>S</th></tr><tr><td><u>a</u></td><td>p-OMe</td></tr><tr><td><u>b</u></td><td>H</td></tr><tr><td><u>c</u></td><td>m-CF₃</td></tr></table>	Nr.	S	<u>a</u>	p-OMe	<u>b</u>	H	<u>c</u>	m-CF ₃
Nr.	S								
<u>a</u>	p-OMe								
<u>b</u>	H								
<u>c</u>	m-CF ₃								
23 para									
									
23 meta									



	<u>23a</u>		<u>23b</u>		<u>23c</u>	
Isomer	$\delta(OCH_3)$	Anteil	$\delta(OCH_3)$	Anteil	$\delta(OCH_3)$	Anteil
para	4.63	98.7%	4.63	98.3%	4.64	95.9%
meta	4.65	1.3%	4.65	1.7%	4.66	4.1%
para:meta	99 : 1		98 : 2		96 : 4	

Der erneute Vergleich mit der thermischen Reaktion des Acrylsäuremethylesters 4 und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion bestätigt bisherige Ergebnisse:

Die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion ist, wie erwartet, regioselektiver als die thermische Reaktion und vergleichbar der mit dem Carben-Komplex.

Tabelle: Vergleich der Produktverteilung isomerer 2-Phenyl-cyclohexen-carbonsäuremethylester bei unterschiedlichen Darstellungsmethoden

$X = O, S = H$

	oxid. <u>23b</u>	<u>25</u> (therm.)	Lewis-Säure-kat. *)
para:meta	98 : 2	95 : 5	97 : 3

*) dieser Wert wurde Literatur [50] entnommen

Diese Ergebnisse bestätigen die von W.D. WULFF und Th. ALBRECHT für entsprechende Umsetzungen mit einer Vielzahl von Dienen.

c) Schlußbemerkung:

DIELS-ALDER-Reaktionen von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)-carben]wolfram 3 übertreffen bezüglich Regio- und Stereoselektivität die thermischen Reaktionen des Acrylsäure-

methylesters **4** und erreichen nahezu die der Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen. Dies konnte in dieser Arbeit für 1- und 2-arylsubstituierte Diene gezeigt und somit konnten frühere Ergebnisse bestätigt und erweitert werden.

Durch die Möglichkeit, das Metallfragment relativ einfach und schnell mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ abzuspalten, steht mit der Carben-Komplex-Reaktion für die Fälle eine Alternative zur Lewis-Säure-katalysierten Reaktion zur Verfügung, bei der die Empfindlichkeit mancher funktioneller Gruppen und die Polymerisationsneigung vieler Diene eine Lewis-Säure-katalysierte Umsetzung ausschließen.

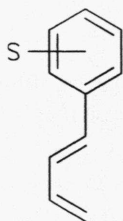
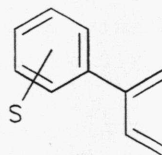
4. Kinetische Messungen (Kapitel 5.)

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen der 1- und 2-arylsubstituierten Diene mit Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** erfolgte in Dioxan bei 30°C. Dabei zeigt sich, daß die Reaktivität des Carben-Komplexes der von Maleinsäureanhydrid sehr ähnlich ist.

Durch Substituentenvariation am Phenylring war es möglich, mit Hilfe der Hammett-Beziehung die Substituentenabhängigkeit bei der Reaktion mit dem Carben-Komplex zu bestimmen. Mit einem ρ -Wert von $\rho = -0.57$ bei den 1-arylsubstituierten und $\rho = -0.60$ bei den 2-arylsubstituierten Dienen konnte bestätigt werden, daß es sich um $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Phil}}$ -kontrollierte Reaktionen, also um DIELS-ALDER-Reaktionen des "normalen" Typs, handelt. Der geringe Absolutwert von ρ macht einen konzertierten Mechanismus mit geringen Partialladungen im Übergangszustand wahrscheinlich. Diese Vermutung wird durch Ergebnisse von Th. ALBRECHT bezüglich der Lösungsmittelabhängigkeit und der Aktivierungsentropie bestätigt.

Für die entsprechenden Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid konnte schon früher ein ρ -Wert von $\rho = -0.685$ (bei 25°C) und $\rho = -0.621$ (bei 35°C) bestimmt werden [61]. Hier zeigt sich auch bei der Substituentenabhängigkeit sehr deutlich die Parallelität zum Maleinsäureanhydrid.

Tabelle: Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 mit den 1-Aryl-1,3-butadienen 16a bis 16e bzw. den 2-Aryl-1,3-butadienen 19a bis 19c in Dioxan bei 30°C

1619

Dien	Substituent	$k_2 \cdot 10^4 / [\text{l/mol} \cdot \text{s}]$	$k_2(\text{rel.})$
<u>16a</u>	p-OMe	2.57	2.92
<u>16b</u>	p-Me	1.30	1.48
<u>16c</u>	H	0.88	$\equiv 1.00$
<u>16d</u>	m-F	0.56	0.64
<u>16e</u>	m-CF ₃	0.53	0.60

Dien	Substituent	$k_2 \cdot 10^4 / [\text{l/mol} \cdot \text{s}]$	$k_2(\text{rel.})$
<u>19a</u>	p-OMe	383	2.41
<u>19b</u>	H	159	$\equiv 1.00$
<u>19c</u>	m-CF ₃	70.1	0.44

Eine Besonderheit ergibt sich beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die 1- und 2-substituierten Diene. Die 1-substituierten Diene erweisen sich gegenüber Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 als weniger reaktiv verglichen mit entsprechenden 2-substituierten Dienen. Hier weicht das Verhalten des Carben-Komplexes von dem des Maleinsäureanhydrids und TCNE's ab. Dieses Phänomen konnte bereits von Th. ALBRECHT für die methyl- und methoxysubstituierten Diene festgestellt

werden. Die Vermutung, daß es sich um einen sterischen Effekt handelt, konnte durch die Ergebnisse für die phenylsubstituierten Diene erhärtet werden. Der Unterschied in der Reaktivität ist bei den 1- und 2-Phenyl-1,3-butadienen deutlich größer als bei den Dienen mit den vergleichsweise kleinen Methyl- und Methoxy-Substituenten.

Tabelle: Reaktivitätsvergleich für 1- und 2-substituierte Diene gegenüber TCNE und Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]-wolfram **3;**
 k_{rel} -Werte [l/mol·s] bei [4+2]-Cycloadditionen

Dien	TCNE [20°C, CH ₂ Cl ₂]	Carben-Komplex 3 [30°C, Dioxan]
1-Methoxy-butadien	50900	34
2-Methoxy-butadien	1750	84
1-Phenyl-butadien	380	1.5
2-Phenyl-butadien	190	260
1-Methyl-butadien	103	1.12
2-Methyl-butadien	45	14
Butadien	≡ 1.00	≡ 1.00

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die Carben-Komplex-Reaktion mit den literaturbekannten Werten für die thermische Reaktion des Acrylsäuremethylesters **4** und der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion zeigt folgende Ergebnisse:

Bei Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs im Acrylsäuremethylester **4** durch einen Pentacarbonyl(carben)wolfram-Substituenten erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor in der Größenordnung von 10^4 .

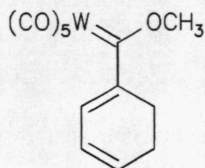
Die Reaktivität der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion wird vom Carben-Komplex nicht erreicht.

Tabelle: RG-Vergleich verschiedener Dienophile gegenüber 2-Phenylbutadien 19b bei 20°C in Benzol [50].

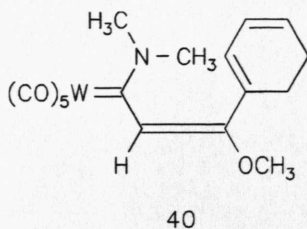
Dienophil	$10^4 k_2$ [l/mol s]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3 + \text{AlCl}_3$	1087
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{W}(\text{CO})_5}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	53
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	0.00231
AlCl ₃ -Kat: 470 000	W-Komplex-Kat: 23 000
<div style="text-align: center;"> $\underbrace{\hspace{15em}}_{f=20}$ </div>	

5. Carben-Komplexe als 4π-Systeme (Kapitel 6.)

Im Rahmen der Untersuchungen über die Möglichkeit, Carben-Komplexe als 4π-Systeme einzusetzen, gelang die Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33.



Bei den Reaktionen mit möglichen Dienophilen zeigte sich, daß die Umsetzung mit 1-Dimethylamino-acetylen 39 nicht zum DIELS-ALDER-Addukt, sondern zu einem Insertionsprodukt (40) führt.



Durch den elektrophilen Charakter des Carben-Kohlenstoffs treten die elektronenreichen Dienophile als nucleophile, und nicht als dienophile, Reaktionspartner auf.

Die Beispiele machen deutlich, daß das 4π -System von Penta-carbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33 in [4+2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf zu wenig reaktiv ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

KAPITEL 1

ALLGEMEINE VORBEMERKUNGEN

1.1. APPARATIVE UND ANALYTISCHE METHODEN

1.1.1. Schmelz- und Siedepunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät SMP-20 der Fa. Büchi bestimmt. Bei den Siedepunktangaben erfolgt nach dem Schrägstrich eine Druckangabe. Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

1.1.2. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Acculab 1 der Fa. Beckman

Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm^{-1} angegeben. Die Proben wurden entweder als Filme zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge vermessen.

Intensitätsangaben sind in folgender Weise abgekürzt:

w = schwach, m = mittelstark, s = stark

1.1.3. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Routinespektren:

^1H -NMR, 60 MHz, Modell T 60 der Fa. Varian Ass.

^1H -NMR, 80 MHz, Modell AW 80 der Fa. Bruker

Belegspektren:

^1H -NMR, 250 MHz, Modell AC 250 F der Fa. Bruker

^1H -NMR, 400 MHz, Modell ARX 400 der Fa. Bruker

^{13}C -NMR, 100.6 MHz, Modell ARX 400 der Fa. Bruker

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die angeführten Daten der ^1H -NMR-Spektren auf Lösungen mit Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Das Lösungsmittel wird beim jeweiligen Spektrum angegeben. Die chem. Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) aufgeführt. Die Aufspaltungen werden wie folgt abgekürzt:

s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, td = Triplett von Dublett;

1.1.4. Mikroanalyse

Geräte Mikro U/E (CH-Bestimmung), Mikro-Rapid N (nach Merz) und CHN-Rapid der Fa. W.C. Heraeus, Hanau. Die Elementaranalysen wurden in der Regel als Doppelbestimmungen ausgeführt.

1.1.5. Ultraviolettspektroskopie (UV)

Gerät ACTA M VI der Fa. Beckman

Die Lage der Absorptionsmaxima wird in nm angegeben, in Klammern dahinter der dekadische Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ in $[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$. Das verwendete Lösungsmittel wird jeweils angegeben.

1.1.6. UV-Kinetiken

Gerät: Absorptionsspektralphotometer PMQ II mit Küvettenautomatik der Fa. Carl Zeiss, einem gekoppelten Thermostat (Modell F3, Fa. Haake), und einem Schreiber (Modell Servogor 120, Fa. BBC Metrawatt). Es wurden für alle Messungen 0.1 cm Quarzküvetten verwendet.

1.1.7. Gaschromatographie (GC)

Für Reinheitsbestimmungen der Diene:

Gerät: Varian 1860 Nr. 3

Integrator: Spectra Physics SP 4290

Detektor: FID

Säule: Durabond von J&W Nr. 97904, Typ: DB 1701, 60 m

Trärgas: Wasserstoff

Für Isomerenbestimmung der Cycloaddukte:

Gerät: HP 5890 II / Nr.3

Integrator: Spectra Physics SP 4290

Detektor: FID

Säule: Chrompack Nr. 49, Typ: CP-Sil-88 Fame, 50 m

Trärgas: Wasserstoff

Genaue Trennbedingungen werden im Experimentellen Teil bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

1.1.8. Massenspektrometrie (MS)

Modell Finiger MAT 95

1.1.9. Dünnschichtchromatographie (DC)

Für analytische Zwecke werden DC-Plättchen der Fa. Machery-Nagel, Düren (Polygram SIL G/UV₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm) verwendet. Die R_f -Werte ergeben sich als Verhältnis von Weglänge Substanzfleck zu Weglänge Laufmittelfront.

1.1.10. Säulenchromatographie (SC)

Füllmaterial: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Fa. Merck. Säulendurchmesser, Länge der Absorptionsschicht, sowie Laufmittel werden bei den jeweiligen Versuchen angegeben.

1.2. LÖSUNGSMITTEL UND CHEMIKALIEN

1.2.1. Lösungsmittel

Aceton

Aceton wird mindestens eine Stunde über Phosphorpentoxid stehengelassen, wobei man von Zeit zu Zeit frisches Lösungsmittel zusetzt. Anschließend wird destilliert.

Chloroform, Methylenchlorid

Man läßt einen Tag über CaCl_2 stehen und dekantiert ab. Anschließend setzt man 5-10 g/ Liter Phosphorpentoxid zu, erhitzt 2 h zum Sieden und destilliert ab.

Diethylether

Diethylether wird mehrere Tage über CaCl_2 stehengelassen. Man filtriert und erhitzt den vorgetrockneten Ether mehrere Stunden über Natrium-Draht zum Sieden, bis zugesetztes Benzophenon eine bleibende Blaufärbung zeigt. Anschließend wird abdestilliert.

1,4-Dioxan

Dioxan wird mit 100 ml 37%iger Salzsäure/ Liter Dioxan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und das Dioxan wird mit 50 g/ Liter Dioxan gepulvertem Kaliumhydroxid und 5 g/ Liter Dioxan CuCl 8 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dekantiert und 20 g Natrium eingepreßt, bis zur Blaufärbung von Benzophenon erhitzt und über eine 80 cm Vigreuxkolonne fraktioniert. Dabei werden etwa 15 ml/ Liter Dioxan Vorlauf genommen; das ist der Teil des Lösungsmittels, der unter 100°C übergeht.

Petrolether 40/ 60, n-Pentan und n-Hexan

Man trocknet mindestens einen Tag über CaCl_2 , dekantiert ab und preßt 5 g/ Liter Natrium-Draht ein. Anschließend erhitzt man einen Tag zum Sieden und destilliert ab.

Tetrahydrofuran (THF)

Man schüttelt so lange mit 50%iger KOH-Lösung, bis sich die wässrige Phase nur noch schwach bräunlich färbt. Dann rührt man 2 Tage über Cu_2Cl_2 (5 g/ Liter) und gepulvertem KOH (50 g/ Liter). Das dekantierte THF wird mit KOH (10 g/ Liter) unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Nun preßt man Natriumdraht (5 g/ Liter) ein und erhitzt solange unter Rückfluß, bis es zur Blaufärbung von Benzophenon kommt.

1.2.2. Chemikalien

Herstellerfirma und Reinheit wird in der Regel bei den käuflichen Edukten in Klammern hinter dem Namen der Verbindung angegeben.

KAPITEL 2

DARSTELLUNG VON PENTACARBONYL- [VINYL(METHOXY)CARBEN]WOLFRAM **3** [22]

2.1. VINYLLITHIUM

Eduktmengen:

3.00 g (28.0 mmol) Vinylbromid

3.59 g (56.0 mmol) tert. Butyllithium

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, Überdruckventil und einem Quickfit mit Septum werden 250 ml absol. Ether (frisch aus der Umlaufapparatur abdestilliert) im 2-Propanol-Trockeneisbad auf -70°C abgekühlt. Durch das Septum werden aus einer tarierten Bombe 3.00 g Vinylbromid (Aldrich, 98%) einkondensiert. Das Quickfit wird durch einen stickstoffgesättigten Tropftrichter ersetzt und 33 ml einer 1.7 M Lösung von tert. Butyllithium in n-Pentan (Aldrich) werden binnen 30 min zugetropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei -70°C weitergerührt.

[22] D.W. Macomber, M. Liang und P. Madhakar, J. Organomet. Chem. **361**, 187 (1989)

2.2. TETRAMETHYLAMMONIUMPENTACARBONYL- WOLFRAMACYLAT 11

Eduktmengen:

- 0.95 g (28.0 mmol) Vinylolithium
- 11.6 g (33.0 mmol) Wolframhexacarbonyl
- 12.5 g (81.1 mmol) Tetramethylammoniumbromid

Während die Reaktionsmischung der Vinylolithiumdarstellung aus 2.1. gerührt wird, bereitet man den folgenden Versuch mit entsprechendem Aufbau vor:

In einem 500 ml Dreihalskolben werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur 11.6 g Wolframhexacarbonyl (Strem Chemicals) in 200 ml absol. Ether suspendiert. Mit Hilfe von Stickstoff preßt man nun die Vinylolithiumlösung durch eine Teflonkanüle in die Suspension des Wolframhexacarbonyls (Dauer: 15 min). Dabei verändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb über orange bis tief rot-braun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird der Ether über eine Kühlfalle (2-Propanol-Trockeneis) und ein zwischengeschaltetes Trockenrohr im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml stickstoffgesättigtem Wasser aufgenommen und an Luft abgesaugt. Das Filtrat wird sofort mit einer Lösung von 12.5 g Tetramethylammoniumbromid (Aldrich, 98%) in 20 ml stickstoffgesättigtem Wasser versetzt. Das ausgefällte Tetramethylammoniumpentacarbonylwolframacylat 11 wird schnell abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Reinigung des Produktes löst man in 50 ml absol. Methylenchlorid und fällt es mit 35 ml absol. Hexan wieder aus. Die Verbindung ist nur begrenzt lagerfähig und sollte 2-3 Wochen nach der Darstellung weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 4.70-7.30 g (10.4-16.1 mmol; 37-58%)

oranges Kristallpulver

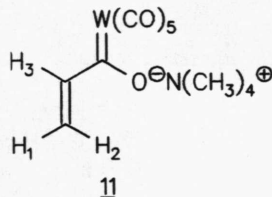
(Lit.[22]: 50%)

¹H-NMR: 80 MHz (Aceton-d₆)

δ = 6.14 (dd, 1H, H₃);
 5.38 (dd, 1H, H₂);
 5.09 (dd, 1H, H₁);
 3.45 (s, 12H, -N(CH₃)₄);
 $^3J_{12}$ = 2.5 Hz, $^3J_{13}$ = 10.3 Hz,
 $^3J_{23}$ = 17.6 Hz

(Lit. [22]: 400 MHz (Aceton-d₆)

δ = 6.06 (dd, 1H, H₃);
 5.40 (dd, 1H, H₂);
 5.11 (dd, 1H, H₁);
 3.45 (s, 12H, -N(CH₃)₄);
 $^3J_{12}$ = 2.4 Hz, $^3J_{13}$ = 10.6 Hz,
 $^3J_{23}$ = 17.8 Hz)



2.3. PENTACARBONYL[VINYL(METHOXY)CARBEN]-WOLFRAM **3**

Eduktmengen:

4.00 g (8.83 mmol) Tetramethylammoniumpentacarbonylwolframacylat

1.59 g (9.71 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester

In einem 100 ml Stickstoffkolben mit Überdruckventil werden 4.00 g Tetramethylammoniumpentacarbonylwolframacylat **11** unter Stickstoff in 40 ml absol. Methylenchlorid (frisch der Umlaufapparatur entnommen) gelöst. Die Lösung wird im 2-Propanol-Trockeneisbad auf -40 bis -50°C abgekühlt und mit 1.07 ml Trifluormethansulfonsäuremethylester (Aldrich, >99%) versetzt. Die anfangs orange Lösung färbt sich tiefrot. Man läßt 90 min bei -40°C rühren, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum über eine Kühlfalle (2-Propanol-Trockeneis) und ein Trockenrohr abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird in 40 ml absol. n-Pentan (frisch der Umlaufapparatur entnommen)

gelöst und unter Stickstoff über Kieselgur filtriert. Das n-Pentan wird wie oben entfernt und das Produkt 30 min im Ölpumpenvakuum getrocknet.

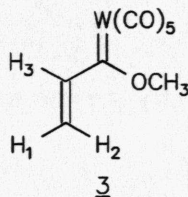
Ausbeute: 1.90 g (4.82 mmol; 55%)
 dunkelrotes, zähes Öl
 (Lit.[22]: 80%)

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz (CDCl_3)

δ = 7.40 (dd, 1H, H_3);
 5.74 (dd, 1H, H_2);
 5.29 (dd, 1H, H_1);
 4.63 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);
 $^3J_{12}$ = 1.2 Hz, $^3J_{13}$ = 10.5 Hz,
 $^3J_{23}$ = 17.0 Hz;

(Lit.[22]: 400 MHz (Benzol-d_6))

δ = 7.04 (dd, 1H, H_3);
 5.28 (dd, 1H, H_2);
 4.64 (dd, 1H, H_1);
 3.74 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);
 $^3J_{12}$ = 1.4 Hz, $^3J_{13}$ = 10.4 Hz,
 $^3J_{13}$ = 16.9 Hz;



UV (Dioxan):

413 (4.048)

KAPITEL 3

DARSTELLUNG DER 1-ARYL-1,3-BUTADIENE 16a BIS 16e

3.1. VORSTUFEN [23] [28] [24]

3.1.1. 3-Chlor-N,N-dimethylpropylamin

Eduktmengen:

100 g (633 mmol) 3-Chlor-N,N-dimethylpropylaminhydrochlorid

74.8 g (1.32 mol) 30%ige Ammoniaklösung

14.0 g (101 mmol) Kaliumcarbonat

Man legt in einem 250 ml Erlenmeyerkolben 80 ml destilliertes Wasser und 85 ml 30%ige Ammoniaklösung vor und gibt unter Rühren 100 g 3-Chlor-N,N-dimethylpropylaminhydrochlorid (Fluka, >98% argentometrische Titration) zu. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung in einem 500 ml Scheidetrichter mit 14.0 g Kaliumcarbonat versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und zuerst über Natriumsulfat und anschließend über Calciumhydrid getrocknet. Die Reinigung der Verbindung erfolgt durch Destillation im Wasserstrahlvakuum. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank unter Stickstoff über Calciumhydrid aufbewahrt wird.

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[28] A. Marxer, *Helv. Chim. Acta* **24**, 209E (1941)

[24] T. Holm, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2437 (1963)

Ausbeute: 61.7 g (507 mmol; 80%)

farblose Flüssigkeit

(Lit.[23]: 86%)

Sdp.: 32-34°C/10 Torr (Lit.[23]: 36-37°C/18 Torr)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 3.57 (t, 2H, H₃, ³J₂₃ = 6.7 Hz);

2.20 (s, 6H, -N(CH₃)₂);

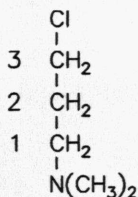
1.72-2.53 (m, 4H, 2H₁ und 2H₂);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl₃))

δ = 3.56 (t, 2H, H₃, ³J₂₃ = 6 Hz);

2.21 (s, 6H, -N(CH₃)₂);

1.76-2.53 (m, 4H, 2H₁ und 2H₂);



3.1.2. 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid

Eduktmengen:

24.0 g (197 mmol) 3-Chlor-N,N-dimethylpropylamin

4.80 g (197 mmol) Magnesium

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, KPG-Rührer sowie Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Überdruckventil werden 4.80 g Magnesium (vorher 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet) vorgelegt und mit etwa 50 ml absol. Ether vollständig bedeckt. Zur Erleichterung des Reaktionsstarts gibt man ca. 1 ml Bromethan zu.

Unter Rühren und Erhitzen auf 40-50°C tropft man binnen eineinhalb Stunden eine Lösung von 24.0 g frisch destilliertem 3-Chlor-N,N-dimethylpropylamin in 80 ml absol. Ether zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine hellgraue

Suspension, ein Teil des Magnesiums bleibt unverändert erhalten. Das 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid wird sofort nach der Darstellung zur Synthese der 1-Aryl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol weiter umgesetzt.

3.2. 1-PHENYL-1,3-BUTADIEN 16c [23] [28] [24] [25] [26]

3.2.1. 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol 13c

Eduktmengen:

18.0 g (170 mmol) Benzaldehyd

28.8 g (197 mmol) 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid

Zu der Suspension von 28.8 g 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid (siehe 3.1.2.) tropft man binnen 2 h 18.0 g frisch destillierten Benzaldehyd (Merck, >99% GC) in 100 ml absol. Ether. Die Reaktion ist sehr heftig, so daß auf zusätzliches Erwärmen während der Zugabe verzichtet werden kann. Anschließend wird die Reaktionsmischung 15 h unter Rückfluß erwärmt (Ölbad 50-60°C). Es bildet sich ein dichter farbloser Niederschlag; das Magnesium wurde nahezu vollständig verbraucht. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und gibt langsam unter Eisbadkühlung insgesamt 500 ml 1N Essigsäure zu. Je nach Restmenge an unverbrauchtem Magnesium schäumt die Reaktionsmischung mehr oder weniger stark auf und variiert die Zugabegeschwindigkeit der Essigsäure (Dauer: ca. 0.5-3h). Nach der Zugabe wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die wäßrige Phase von der Etherphase getrennt. Die wäßrige Phase wird mit wenigen Millilitern konz. Ammoniaklösung alkalisch gemacht und 4 mal mit je 70 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, anschließend wird das

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[28] A. Marxer, *Helv. Chim. Acta* **24**, 209E (1941)

[24] T. Holm, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2437 (1963)

[25] O. Grummitt und E.J. Becker, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 771

[26] O. Grummitt und F.J. Christoph, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3479 (1951)

Lösungsmittel abgezogen. Auf eine weitere Reinigung der so erhaltenen farblosen bis gelben öligen Rohprodukte wird verzichtet.

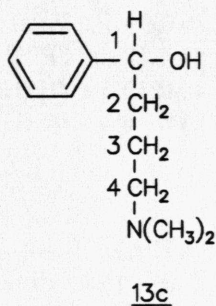
Ausbeute: 40.0 g (207 mmol; quantitativ)
 farblose bis gelbe, ölige Flüssigkeit
 (Lit.[23]: 100%)

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.4-7.1 (m, 5H, -Ph);
 6.73 (bs, 1H, -OH);
 4.73-4.52 (m, 1H, H_1);
 2.5-2.1 (m, 2H, H_4);
 2.22 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$);
 2.0-1.5 (m, 4H, H_2 und H_3);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl_3))

δ = 7.24-6.99 (m, 5H, -Ph);
 6.58 (bs, 1H, -OH);
 4.51 (t, 1H, H_1);
 2.33-2.08 (m, 2H, H_4);
 2.13 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$);
 1.80-1.53 (m, 4H, H_2 und H_3);



3.2.2. 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-buten 14c

Eduktmengen:

40.0 g (207 mmol) 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol

In einem 500 ml Kolben mit Anschützaufsatz und Rückflußkühler erhitzt man 40.0 g 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol in Gegenwart von 140 ml einer 1:3 Mischung aus konz.Salzsäure und Eisessig 70 min lang auf 120°C. Nach dem Abkühlen macht man mit etwa 190 ml 30%iger Natronlauge alkalisch und schüttelt 3 mal mit je 150 ml Ether aus. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumcarbonat getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen; man erhält das Rohprodukt als gelbe, ölige Flüssigkeit. Auf eine weitere Reinigung wird verzichtet.

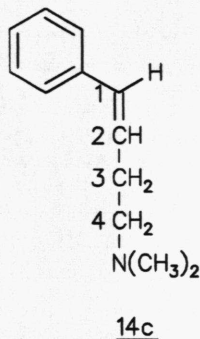
Ausbeute: 30.5 g (174 mmol; quantitativ bezogen auf Benzaldehyd)
gelbe, ölige Flüssigkeit
(Lit.[23]: 74% bezogen auf Benzaldehyd)

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.43-7.10 (m, 5H, -Ph);
6.60-6.00 (m, 2H, H_1 und H_2);
2.60-2.10 (m, 4H, H_3 und H_4);
2.25 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl_3))

δ = 7.26 (bs, 5H, -Ph);
6.56-6.19 (m, 2H, H_1 und H_2);
2.40-2.10 (m, 4H, H_3 und H_4);
2.23 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$);



3.2.3. 4-[Phenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammonium-iodid 15c

Eduktmengen:

30.5 g (174 mmol) 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-buten
22.8 g (161 mmol) Methyljodid

Man legt in einem 250 ml Kolben mit Anschützaufsatz, Rückflußkühler und Tropftrichter 30.5 g 1-Phenyl-4-N,N-dimethylamino-1-buten in 70 ml Ethanol vor und tropft binnen 20 min eine Lösung von 10 ml (22.8 g) Methyljodid in 30 ml Ethanol zu. Nach einer Zugabe von etwa 10-15 ml fällt ein voluminöser farbloser Niederschlag aus. Anschließend rührt man noch 2 h bei Raumtemperatur. Überschüssiges Methyljodid wird im Wasserstrahlvakuum über eine mit konz. Ammoniaklösung gefüllte Waschflasche kurz abgezogen. Das Produkt, ein farbloser Niederschlag, wird abgesaugt und mit wenigen Millilitern kaltem Ethanol nachgewaschen. Zur Reinigung der Verbindung wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 26.9 g (84.8 mmol; 49% bezogen auf Benzaldehyd)
 farbloses Kristallpulver
 (Lit.[23]: 45% bezogen auf Benzaldehyd)

Schmp.: 214-216°C (Lit.[23]: 226-228°C)

IR (KBr):

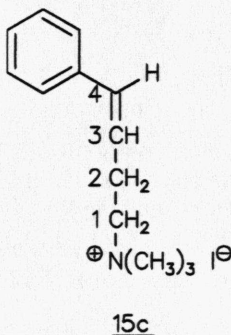
3020 (m, C-H olefin., aromat.); 2960 (w, C-H aliph.);
 weitere starke Banden: 1480, 975, 950, 920, 750, 705;
 (Lit.[23]: 3020 (C-H olefin., aromat.); 2980, 2960 (C-H aliph.);
 weitere starke Banden: 1480, 965, 940, 910, 745, 695;)

¹H-NMR: 80 MHz (CD₃OD)

δ = 7.42-7.15 (m, 5H, -Ph);
 6.77-6.09 (m, 2H, H₃ und H₄);
 3.70-3.28 (m, 2H, H₁);
 3.20 (s, 9H, -N(CH₃)₃);
 2.90-2.58 (m, 2H, H₂);

(Lit.[23]: 60 MHz (CD₃OD))

δ = 7.43-7.16 (m, 5H, -Ph);
 6.61 (AB, 1H, H₄);
 6.21 (AB, td, 1H, H₃);
 3.70-3.06 (m, 2H, H₁);
 3.20 (s, 9H, -N(CH₃)₃);
 2.93-2.66 (m, 2H, H₂);)



3.2.4. 1-Phenyl-1,3-butadien 16c

Eduktmengen:

14.2 g (44.8 mmol) 4-[Phenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl-
 ammoniumiodid

Man versetzt in einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler 14.2 g 4-[Phenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammoniumiodid mit 120 ml Ethanol

und 14 ml 30%ige Natronlauge. Die Reaktionsmischung wird in einem auf 90°C vorgeheizten Ölbad erhitzt; vom Zeitpunkt vollständiger Lösung des Eduktes an erhitzt man die Reaktionsmischung 20 min lang bei dieser Temperatur. Das freiwerdende Trimethylamin wird über einen Gasableitungsschlauch abgeführt. Nach dem Erkalten gibt man 120 ml dest. Wasser zu, es bildet sich eine hellgraue Suspension. Zur Isolierung des Produktes schüttelt man 4 mal mit je 40 ml Petrolether 40/60 aus. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält ein gelbes, öliges Rohprodukt. Das Dien wird durch Kugelrohrdestillation (40°C/Ölpumpenvakuum) gereinigt.

Ausbeute: 3.87 g (29.7 mmol; 66%)
 farblose Flüssigkeit
 (Lit.[23]: 82%)

IR (Film):

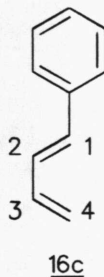
3090, 3060, 3030, 3000 (Schulter), 2970 (m, C-H olefin., arom.);
 1630, 1600, 1490 (m, C=C olefin., arom.);
 weitere starke Banden: 1450, 1000, 945, 900, 755, 690;
 (Lit.[23]: 3090, 3060, 3030, 3000, 2970 (C-H olefin., arom.); 1600,
 1490 (C=C olefin., arom.);
 weitere starke Banden: 1445, 1000, 945, 895, 750, 685;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.50-7.13 (m, 5H, -Ph);
 6.85-6.24 (m, 3H, H₁, H₂ und H₃);
 5.38-5.06 (m, 2H, H₄);

(Lit.[23]: 250 MHz (CDCl₃))

δ = 7.43-7.19 (m, 5H, -Ph);
 6.84-6.74 (m, 1H, H₁);
 6.59-6.43 (m, 2H, H₂ und H₃);
 5.37-5.15 (m, 2H, H₄);



Reinheit (GC): 99% (Retentionszeit: 8.13 min)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-2.5 ml Wasserstoff/ min

Vordruck: 1.5 bar H₂

Ofentemperatur: 100-180°C mit 4°C/min

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

3.3. 1-(P-METHYLPHENYL)-1,3-BUTADIEN **16b** [23] [28] [24]

3.3.1. 1-(p-Methylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol **13b**

Eduktmengen:

19.5 g (162 mmol) 4-Methylbenzaldehyd (Merck, >97% GC)

28.8 g (197 mmol) 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.1., mit folgenden
Änderungen:

- Reaktionsmischung 5 h Rückflußkochen;
- Hydrolyse mit 650 ml 1N Essigsäure;

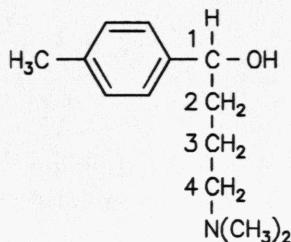
Ausbeute: 25.3 g (122 mmol; 76%)
gelbliche Flüssigkeit
(Lit.[23]: 81%)

IR (Film):

3350 (m, -OH); 2980, 2960, 2860, 2820,
2780 (w, C-H);

1610 (w), 1510 (m, C=C arom.)

(Lit.[23]: 3360 (-OH); 2950, 2870, 2830,
2790 (C-H);



13b

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[28] A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209E (1941)

[24] T. Holm, Acta Chem. Scand. **17**, 2437 (1963)

3.3.2. 1-(p-Methylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten 14b

Eduktmengen:

25.3 g (122 mmol) 1-p-Tolyl-4-N,N-dimethylamino-1-butanol

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.2., mit folgenden

Änderungen:

- 100 ml Dehydratisierungsmischung;
- Reaktionszeit 35 min bei 90°C;
- mit 300 ml 30% iger Natronlauge alkalisch machen;
- 4 mal mit je 75 ml Ether ausschütteln;

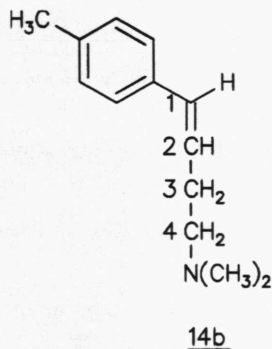
Ausbeute: 20.0 g (105 mmol; 86%)

gelbliche Flüssigkeit

(Lit.[23]: 91 %)

IR (Film):

3010 (m, C-H arom., olefin.); 2960,
2940, 2850, 2810, 2760 (s, C-H aliph.);
1605 (w), 1500 (s, C=C olefin., arom.);
(Lit.[23]: 3030, 2980, 2950, 2870, 2810,
2790, 2770 (C-H);



3.3.3. 4-[p-Methylphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl-ammoniumiodid 15b

Eduktmengen:

20.0 g (105 mmol) p-Tolyl-4-N,N-dimethylamino-1-buten

18.8 g (133 mmol) Methyljodid

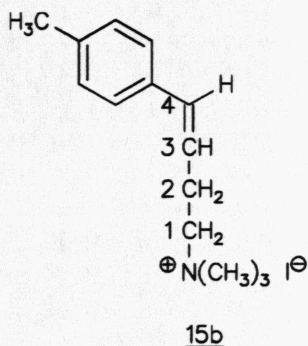
Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.3.;

Ausbeute: 20.0 g (60.4 mmol; 58%)
 blaßgelbes Kristallpulver
 (Lit.[23]: 70%)

Schmp.: 199-200°C (Lit.[23]: 203-205°C)

IR (KBr):

3010 (s, C-H olefin., arom.);
 2960, 2940, 2920 (m, C-H aliph.);
 1610 (w), 1510 (m, C=C olefin., arom.);
 (Lit.[23]: 3000 (C-H olefin., arom.);
 2960, 2940, 2910 (C-H aliph.);



3.3.4. 1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien 16b

Eduktmengen:

10.0 g (30.2 mmol) 4-[p-Tolyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethyl-
 ammoniumiodid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.4., mit folgenden
 Änderungen:

- 110 ml Ethanol und 12 ml 30%ige Natronlauge;
- Kugelrohrdestillation: 100°C/Ölpumpenvakuum;

Ausbeute: 2.29 g (15.9 mmol; 53%)
 farblose Flüssigkeit
 (Lit.[23]: 90%)

IR (Film):

3100 (w), 3040, 3010 (m, C-H olefin., aromat.); 2990, 2940 (m, C-H aliphat.); 1635 (w), 1600, 1510 (m, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1000, 810;

(Lit.[23]: 3090, 3030, 3000 (C-H olefin., aromat.); 2980, 2920, 2870 (C-H aliphat.); 1680, 1630, 1600, 1510 (C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1005, 950, 895, 865, 805;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.40-6.95 (m, 4H, H-aromat);

6.80-6.20 (m, 3H, H₁, H₂ und H₃);

5.40-5.00 (m, 2H, H₄);

2.28 (s, 3H, -CH₃);

(Lit.[23]: 250 MHz (CDCl₃))

δ = 7.32-7.28 und 7.14-7.10 (AA'BB', 4H,

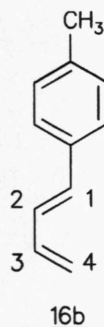
H-aromat);

6.80-6.70 (m, 1H, H₁);

6.56-6.43 (m, 2H, H₂ und H₃);

5.37-5.15 (m, 2H, H₄);

2.33 (s, 3H, -CH₃);)

**Reinheit (GC): 96% (Retentionszeit: 21.52 min)**

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-2.5 ml Wasserstoff/ min

Vordruck: 1.4 bar H₂

Ofentemperatur: 70-180°C mit 4°C/min

Injektortemperatur: 200°C

Detektortemperatur: 250°C

3.4. 1-(M-FLUORPHENYL)-1,3-BUTADIEN **16d** [23]

[28] [24]

3.4.1. 1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol **13d**

Eduktmengen:

11.8 g (95.1 mmol) m-Fluorbenzaldehyd (Fluka, >97% GC)

16.6 g (114 mmol) 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionsmischung 16 h Rückflußkochen;
- mit 350 ml 1N Essigsäure hydrolysieren;

Ausbeute: 11.7g (55.2 mmol; 58%)

gelbe, ölige Flüssigkeit

(Lit.[23]: 105% (Rohausbeute))

IR (Film):

3370 (m, breit, -OH); 3100, 3000 (m,

Schulter, C-H arom.);

2960, 2880, 2850, 2800 (s, C-H aliph.);

1625, 1600, 1495 (s, C=C arom.);

weitere starke Banden: 1480, 1460, 1280,

1260, 770, 760;

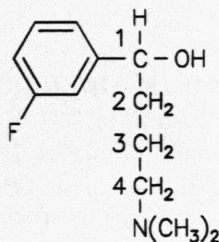
(Lit.[23]: 3370 (-OH); 2960, 2870, 2830,

2790 (C-H aliph.); 1620, 1600, 1490

(C=C arom.);

weitere starke Banden: 1475, 1450, 1270,

1250, 790, 755;)

**13d**

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[28] A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209E (1941)[24] T. Holm, Acta Chem. Scand. **17**, 2437 (1963)

3.4.2. 1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten **14d**

Eduktmengen:

9.95 g (47.0 mmol) 1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.2., mit folgenden Änderungen

- 40 ml Dehydratisierungsmischung verwenden;
- Reaktionszeit 14h bei 110°C;
- mit 65 ml 30%iger Natronlauge alkalisch machen;
- 4 mal mit je 70 ml Ether ausschütteln;

Ausbeute: 6.48 g (33.5 mmol; 71%)

braune, ölige Flüssigkeit

(Lit.[23]:77%)

IR (Film):

3080 (w), 3040, 3010 (s, C-H olefin., aromat.); 2920, 2880, 2840 (s),

2790 (w, C-H aliph.); 1605, 1580, 1485 (s, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1460, 1450, 1270, 1250, 1145, 965, 780;

(Lit.[23]: 3040 (C-H olefin., aromat.); 2980, 2950, 2860, 2820, 2770 (C-H aliph.); 1610, 1585, 1490 (C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1460, 1445, 1270, 1250, 1145, 960, 775;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.37-6.67 (m, 4H, H-aromat);

6.40-6.17 (m, 2H, H₁ und H₂);

2.63-2.30 (m, 4H, H₃ und H₄);

2.22 (s, 6H, -N(CH₃)₂);

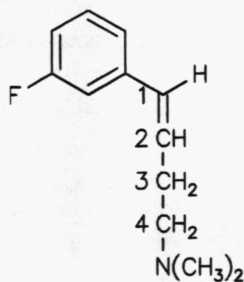
(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl₃))

δ = 7.26-6.49 (m, 4H, H-aromat);

6.23-6.13 (m, 2H, H₁ und H₂);

2.36-2.30 (m, 4H, H₃ und H₄);

2.20 (s, 6H, -N(CH₃)₂);)



14d

3.4.3. 4-[m-Fluorphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammoniumiodid 15d

Eduktmengen:

6.48 g (33.5 mmol) 1-(m-Fluorphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten

6.81 g (47.9 mmol) Methyljodid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.3.;

Ausbeute: 6.24 g (18.6 mmol, 56%)
farbloses Kristallpulver
(Lit.[23]: 70%)

Schmp.: 165-166°C (Lit.[23]: 167-169.5°C)

IR (KBr):

3045 (m), 3020 (s, C-H olefin., aromat.); 2980, 2960, 2940 (m, C-H aliphat.); 1610 (m), 1580, 1490 (s, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1445, 1145, 965, 940, 910;

(Lit.[23]: 3050, 3020 (C-H olefin.; aromat.); 2980, 2960 (C-H aliphat.);

1615, 1585, 1485 (C=C olefin., aromat.);

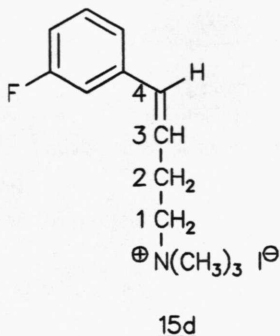
weitere starke Banden: 1445, 1145, 960, 940, 910;)

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CD_3OD)

δ = 7.40-7.00 (m, 4H, H-aromat);
 7.00-6.00 (m, 2H, H_3 und H_4);
 3.71-3.44 (m, 2H, H_1);
 3.23 (s, 9H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$);
 2.93-2.54 (m, 2H, H_2);

(Lit.[23]: 60 MHz (CD_3OD))

δ = 7.33-6.81 (m, 4H, H-aromat);
 6.64 (AB, 1H, H_4);
 6.25 (AB, td, 1H, H_3);
 3.23 (s, 9H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$);
 3.15-2.93 (m, 2H, H_1);
 2.93-2.64 (m, 2H, H_2);

**3.4.4. 1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien 16d****Eduktmengen:**

6.20 g (18.4 mmol) 4-[m-Fluorphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammoniumiodid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.4., mit folgenden Änderungen:

- 60 ml Ethanol und 7 ml 30%ige Natronlauge;
- Kugelrohrdestillation bei 50-60°C/Ölpumpenvakuum;

Ausbeute: 2.04 g (13.7 mmol; 75%)
 farblose Flüssigkeit
 (Lit.[23]: 94%)

IR (Film):

3080, 3030, 3010 (m, C-H olefin., aromat.); 1590, 1570 (s, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1475, 1435, 1260, 1235, 1130, 990, 940, 890, 865, 770, 675;

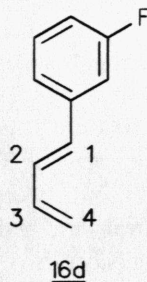
[Lit.[23]: 3100, 3060, 3040, 2990 (C-H olefin., aromat.); 1605, 1575 (C=C olefin., aromat.);
weitere starke Banden: 1480, 1440, 1265, 1140, 1000, 960, 775)

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.32-6.65 (m, 5H, H-aromat, H_1);
6.65-6.18 (m, 2H, H_2 und H_3);
5.46-5.06 (m, 2H, H_4);

[Lit.[23]: 250 MHz (CDCl_3)

δ = 7.31-6.88 (m, 4H, H-aromat);
6.83-6.73 (m, 1H, H_1);
6.56-6.41 (m, 2H, H_2 und H_3);
5.40-5.19 (m, 2H, H_4);)



Reinheit (GC): 99% (Retentionszeit: 14.59 min)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-2.5 ml Wasserstoff/ min

Vordruck: 1.5 bar H_2

Ofentemperatur: 70-190°C mit 3°C/min (20 min lang); dann mit 16°C/min;

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

3.5. 1-(M-TRIFLUORMETHYLPHENYL)-1,3-BUTADIEN **16e** [23] [28] [24]

3.5.1. m-Trifluormethylbenzaldehyd **12e** [23] [74]

Eduktmengen:

81.6 g (362 mmol) 3-Brom-benzotrifluorid

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[28] A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209E (1941)

[24] T. Holm, Acta Chem. Scand. **17**, 2437 (1963)

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[74] J. Käsbaier, Dissertation Universität Regensburg, 1980

8.80 g (362 mmol) Magnesium

74.2 g (500 mmol) Orthoameisensäuretriethylester

11.1 g (102 mmol) Bromethan

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, KPG-Rührer sowie Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Überdruckventil werden 8.80 g Magnesium (vorher 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet) vorgelegt und mit 60 ml absol. Ether vollständig bedeckt.

Nun tropft man über einen Zeitraum von 1.5 h eine Lösung von 50 ml (81.6 g) 3-Brombenzotrifluorid (Fluka, >97% GC) und 7.6 ml (11.1 g) Bromethan (Merck, >99% GC) in 200 ml absol. Ether so zu, daß die Reaktionsmischung gerade am Sieden bleibt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich zunehmend braun. Anschließend erhitzt man noch 2 h unter Rückfluß, nach dieser Zeit ist das gesamte Magnesium verbraucht. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und tropft binnen 1 h eine Lösung von 84 ml (74.2 g) Orthoameisensäuretriethylester (Merck, >98% GC) in 100 ml absol. Ether zu. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Durch Zugabe von 300 ml Benzol und Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel gewechselt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 70°C gibt man die Reaktionsmischung in einen 2 l Rundkolben, kühlt im Eisbad und versetzt mit 200 g Eis. Nun hydrolysiert man durch vorsichtiges Zutropfen von 500 ml konz. Salzsäure (Dauer: 1 h). Zur Vervollständigung der Hydrolyse rührt man 3 Tage bei Raumtemperatur, destilliert anschließend das Benzol ab und erhitzt 30 min auf 100°C. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, das Destillat 3 mal mit je 200 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen und man erhält eine gelbe Flüssigkeit.

Rohausbeute: 52.2 g (300 mmol; 83%)

Die Isolierung des Reinproduktes erfolgt durch fraktionierende Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum. Es wurde zugunsten der Reinheit des Produktes ein großzügiger Vorlauf abgetrennt, der nicht in der Reinausbeute berücksichtigt ist.

Ausbeute: 29.0 g (167 mmol; 46%);
farblose Flüssigkeit
(Lit.[23]: 68%)

Sdp.: 69-73°C/16 Torr (Lit.[23]: 34-35°C/0.1 Torr)

IR (Film):

3080 (w, C-H aromat.); 1715 (s, C=O); 1620 (s), 1600(m, C=C aromat.); 1340 (s, C-F);
weitere starke Banden: 1290, 1195, 1175, 1135, 1100, 1080, 815, 705, 690, 665;

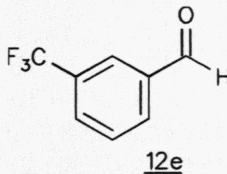
(Lit.[23]: 1720 (C=O); 1625 (C=C aromat.); 1340 (C-F);
weitere starke Banden: 1290, 1195, 1175, 1140, 1100, 1075, 810, 700, 690, 665;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 10.07 (s, 1H, -CHO);
8.2-7.4 (m, 4H, H-aromat.);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl₃)

δ = 10.06 (s, 1H, -CHO);
8.13-7.54 (m, 4H, H-aromat.);



3.5.2. 1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butanol 12e

Eduktmengen:

9.25 g (53.1 mmol) m-Trifluormethylbenzaldehyd
9.71 g (66.6 mmol) 3-N,N-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionsmischung 15 h Rückflußkochen;
- mit 200 ml 1N Essigsäure hydrolysieren;

Ausbeute: 15.4 g (58.9 mmol; quantitativ)
gelbe, ölige Flüssigkeit
(Lit.[23]: 94%)

IR (Film):

3360 (m, -OH); 3080 (m), 3000 (s, C-H arom.); 2960, 2880, 2840, 2800, 2740 (s, C-H aliph.); 1335 (s, C-F alkyl); weitere starke Banden: 1475, 1460, 1200, 1175, 1135, 1110, 1080, 1030, 810, 765, 710;

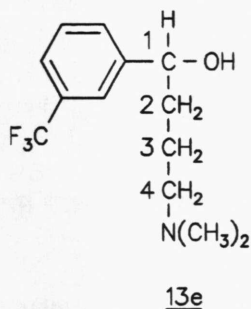
(Lit.[23]: 3120 (-OH); 3000 (C-H arom.); 2990, 2970, 2940, 2920, 2880, 2840, 2800, 2760 (C-H aliph.); weitere starke Banden: 1475, 1450, 1340, 1330, 1200, 1175, 1155, 1130, 1100, 1090, 1075, 1040, 900, 805, 700;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.73-7.06 (m, 4H, H-aromat);
4.78-4.53 (m, 1H, H₁);
2.47-1.50 (m, 6H, H₂, H₃ und H₄);
2.23 (s, 6H, -N(CH₃)₂);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl₃))

δ = 7.53-7.19 (m, 4H, H-aromat);
4.70-4.53 (m, 1H, H₁);
2.36-2.16 (m, 2H, H₄);
2.21 (s, 6H, -N(CH₃)₂);
1.95-1.50 (m, 4H, H₂ und H₃);)



3.5.3. 1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-buten 14e

Eduktmengen:

15.3 g (58.5 mmol) 1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethylamino-1-butenol

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.2., mit folgenden Änderungen:

- 65 ml Dehydratisierungsmischung;
- Reaktionszeit 17 h bei 120°C;
- mit 115 ml 30%iger Natronlauge alkalisch machen;
- 4 mal mit je 70 ml Ether ausschütteln;

Ausbeute: 7.83 g (32.1 mmol; 55%)
braune, ölige Flüssigkeit
(Lit.[23]: 78%)

IR (Film):

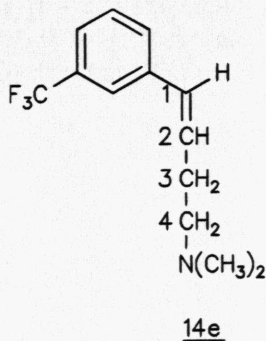
3030 (w, C-H olefin., aromat.); 2980, 2950, 2870, 2830, 2790 (s, C-H aliphat.); 1330 (s, C-F);
weitere starke Banden: 1465, 1460, 1450, 1440, 1260, 1230, 1200, 1160, 1125, 1070, 790, 755, 695;
(Lit.[23]: keine Angaben)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.63-7.20 (m, 4H, H-aromat);
6.45-6.23 (m, 2H, H₁ und H₂);
2.52-2.00 (m, 4H, H₃ und H₄);
2.23 (s, 6H, -N(CH₃)₂);

(Lit.[23]: 60 MHz (CDCl₃))

δ = 7.43-7.23 (m, 4H, H-aromat);
6.26-6.19 (m, 2H, H₁ und H₂);
2.40-2.35 (m, 4H, H₃ und H₄);
2.18 (s, 6H, -N(CH₃)₂);



3.5.4. 4-[m-Trifluormethylphenyl-(3-butenyl)]-N,N,N-trimethylammoniumiodid 15e

Eduktmengen:

9.31 g (38.3 mmol) 1-(m-Trifluormethylphenyl)-4-N,N-dimethyl-amino-1-buten

5.68 g (40.0 mmol) Methyljodid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.3.;

Anmerkung: Produkt konnte nur als Öl isoliert werden;

Ausbeute: 12.1 g (31.4 mmol; 82%)

ölige Flüssigkeit

(Lit.[23]:83%)

¹H-NMR: 80 MHz (CD₃OD)

δ = 7.74-7.40 (m, 4H, H-aromat);

7.00-6.00 (m, 2H, H₃ und H₄);

3.76-3.45 (m, 2H, H₁);

3.26 (s, 9H, -N(CH₃)₃);

2.98-2.69 (m, 2H, H₂);

(Lit.[2]: 60 MHz (CD₃OD)

δ = 7.59-7.48 (m, 4H, H-aromat);

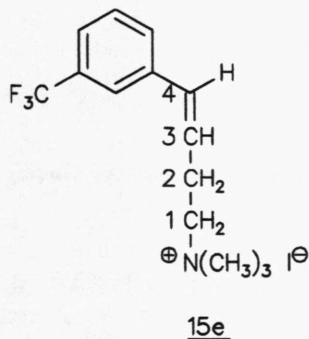
6.75 (AB, 1H, H₄);

6.33 (AB, 1H, H₃);

4.05-3.45 (m, 2H, H₁);

3.51 (s, 9H, -N(CH₃)₃);

3.01-2.68 (m, 2H, H₂);)



3.5.5. 1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien **16e**

Eduktmengen:

5.50 g (14.3 mmol) 4-[m-Trifluormethylphenyl-(3-butenyl)]-
N,N,N-trimethylammoniumiodid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 3.2.4., mit folgenden
Änderungen:

- 70 ml Ethanol und 7 ml 30%ige Natronlauge;
- Kugelrohrdestillation: 55-65°C/Ölpumpenvakuum;

Ausbeute: 1.62 g (8.17 mmol; 57%)

farblose Flüssigkeit

(Lit.[23]: 90%)

IR (Film):

3100, 3050, 3030, 3010, 2980 (w, C-H olefin., aromat.); 1610, 1595 (w,
C=C olefin., aromat.); 1330 (s, C-F);

weitere starke Banden: 1210, 1180, 1170, 1130, 1100, 1080, 1005, 905,
800, 700;

(Lit.[23]: 2970, 2940, 2880 (C-H olefin., aromat.); 1330 (C-F);

weitere starke Banden: 1200, 1175, 1165, 1125, 1090, 1070, 995, 895,
790, 690;)

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.66-7.26 (m, 4H, H-aromat);

7.02-6.19 (m, 3H, H₁, H₂ und H₃);

5.51-5.06 (m, 2H, H₄);

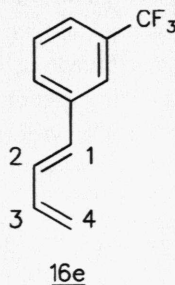
(Lit.[23]: 250 MHz (CDCl₃))

δ = 7.64-7.42 (m, 4H, H-aromat);

6.89-6.79 (m, 1H, H₁);

6.60-6.43 (m, 2H, H₂ und H₃);

5.44-5.22 (m, 2H, H₄);)



Reinheit (GC): 90% (Retentionszeit: 11.15 min)

(Verunreinigungen: 4.5% Edukt (Aldehyd); 0.5% dimeres Dien)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-2.5 ml Wasserstoff/ min

Vordruck: 1.5 bar H₂

Ofentemperatur: 80-180°C mit 4°C/min

Injektortemperatur: 210°C

Detektortemperatur: 250°C

3.6. 1-(P-METHOXYPHENYL)-1,3-BUTADIEN 16a

[23] [31] [32] [33] [35] [36]

3.6.1. Allylmagnesiumchlorid

Eduktmengen:

40.0 g (0.51 mol) Allylchlorid

80.8 g (3.32 mol) Magnesium

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 2 l Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, KPG-Rührer sowie Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Überdruckventil werden 80.8 g Magnesium (vorher 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet) in 750 ml absol. Ether vorgelegt. Nun tropft man binnen einer Stunde das frisch destillierte Allylchlorid zu. Die Grignard-Reaktion springt schon nach der Zugabe weniger Milliliter an. Nach erfolgter Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine hellgraue Suspension mit nicht umgesetzten Magnesium als Bodenkörper.

[23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984

[31] E.A. Braude, E.R.H. Jones und E.S. Stern, Soc. 1087 (1947)

[32] Knorr, D.R.-P. 544388; Chem. Abs. **26**, 2467 (1932)

[33] O. Grummitt und J. Splitter, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3924 (1952)

[36] C.A. Stewart, J. Org. Chem. **28**, 3320 (1963); J. Am. Chem. Soc. **84**, 117 (1962)

3.6.2. 1-(p-Methoxyphenyl)-3-buten-1-ol

Eduktmengen:

43.6 g (320 mmol) Anisaldehyd

Eine Lösung von 43.6 g frisch destilliertem Anisaldehyd (Merck, >99% GC) in 500 ml absol. Ether wird unter Rühren und Erhitzen (Wasserbad 40°C) innerhalb 30 min zur obigen (3.6.1.) Suspension getropft. Anschließend erhitzt man noch 20 h und hydrolysiert danach mit 500 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die Etherphase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen der Etherphase wird das Produkt durch Kugelrohrdestillation (110°C/ 0.01 Torr) gereinigt.

Ausbeute: 47.1 g (260 mmol; 83%)

farblose Flüssigkeit

(Lit.[33]: 86%)

IR (Film):

3420 (m, -OH);

3090, 3010 (m, C-H olefin., arom.);

2980 (Schulter), 2940, 2920, 2850 (s, C-H aliph.);

1640 (m), 1610 (s), 1580 (m), 1510 (s,

C=C olefin., arom.);

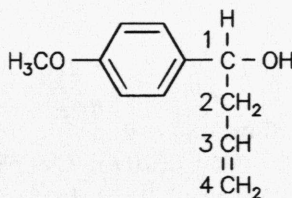
weitere starke Banden: 1300, 1245, 1175, 1040, 830;

(Lit.[23]: 3450 (-OH);

2980, 2960, 2910, 2880, 2840 (C-H aliph.);

1615, 1515 (C=C olefin., arom.);

weitere starke Banden: 1300, 1245, 1170, 1060, 1035, 825;)



3.6.3. 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a

Eduktmengen:

12.0 g (67.3 mmol) 1-(p-Methoxyphenyl)-3-buten-1-ol

In einem 100 ml Kolben mit Rückflußkühler löst man etwa 50 mg p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, 30 mg Hydrochinon und 12.0 g 1-(p-Methoxyphenyl)-3-buten-1-ol in 70 ml Benzol und erhitzt 10 h unter Rückfluß. Man läßt die trübe, leicht gelbe Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und trocknet vorsichtig mit feinpulverisiertem Calciumhydrid. Das Benzol wird abdestilliert und das Produkt durch Kugelrohrdestillation (100°C/Ölpumpenvakuum) gereinigt. Die gaschromatographische Reinheitsüberprüfung zeigt jedoch, daß das Dien nach der Destillation als farblose Flüssigkeit in einer Reinheit von nur etwa 70% vorliegt. Daraufhin wurde nach einer anderen Reinigungsmethode gesucht. Umkristallisation aus Methanol:Wasser (10:1) [33] brachte die gewünschte Reinheit.

Ausbeute: 2.53 g (15.8 mmol; 24% (nicht optimiert))
farbloses Kristallpulver
(Lit.[33]: 70%)

Schmp.: 43-44°C (Lit.[33]: 44-46°C)

IR (Film):

3090, 3050, 3020 (m, C-H olefin., aromat.); 2970, 2950, 2920, 2860 (C-H aliph.); 1610, 1515 (s, C=C olefin., aromat.);
weitere starke Banden: 1255, 1180, 1040, 1010, 835;
(Lit.[23]: 3100-2910, 2850 (C-H olefin., aromat. und aliph.); 1600, 1510 (C=C olefin., aromat.);
weitere starke Banden: 1255, 1175, 1030, 1005 820;)

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.45-7.15, 6.95-6.72 (AA'BB', 4H, H-aromat);

6.65-6.20 (m, 3H, H_1 , H_2 und H_3);

5.40-4.95 (m, 2H, H_4);

3.78 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);

(Lit.[23]: 250 MHz (CDCl_3))

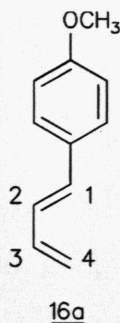
δ = 7.37-7.30, 6.90-6.82 (AA'BB', 4H, H-aromat);

6.72-6.62 (m, 1H, H_1);

6.55-6.41 (m, 2H, H_2 und H_3);

5.31-5.09 (m, 2H, H_4);

3.80 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);)



Reinheit (GC): 98% (Retentionszeit: 18.99 min)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-2.5 ml Wasserstoff/ min

Vordruck: 1.5 bar H_2

Ofentemperatur: 70-190°C mit 8°C/min

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

KAPITEL 4

UMSETZUNGEN DER 1-ARYL-1,3-BUTADIENE 16a BIS 16e

4.1. UMSETZUNGEN VON 1-PHENYL-1,3-BUTADIEN 16c

4.1.1. Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien 16c mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3

Eduktmengen:

98.7 mg (251 μ mol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3
517 mg (3.97 mmol) 1-Phenyl-1,3-butadien 16c

In einem 25 ml Stickstoffkolben (vorher im Trockenschrank ausgeheizt und im Stickstoffstrom abgekühlt) werden unter Stickstoff 98.7 mg Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in 4 ml frisch destilliertem absol. Dioxan gelöst und mit 517 mg 1-Phenyl-1,3-butadien 16c versetzt. Man rührt 9 Tage bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben. Die Reaktionsmischung hat sich von rot nach gelb verfärbt. Die flüchtigen Bestandteile werden in Ölpumpenvakuum über zwei Kühlfallen abgezogen. Der Rückstand wird in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst.

Bei der Reinigung des Produktes durch Säulenchromatographie können die beiden Isomeren, wie auch in allen anderen Fällen in diesem Kapitel nicht getrennt isoliert werden, d.h. man isoliert das Isomerengemisch in der Zusammensetzung, wie es bei der Reaktion entstanden ist.

Chromatographie:

- Laufmittelgemisch: Hexan:Ether:Methylenchlorid (10:1:1)
- Säulenlänge: 30 cm; Durchmesser: 2 cm
- Produktfraktion: gelb
- DC: zwei gelbe Punkte bei $R_f = 0.78$ und $R_f = 0.72$

Ausbeute: 135 mg (257 μmol ; 100%)

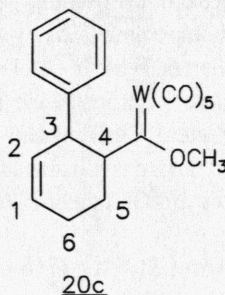
gelbe, ölige Flüssigkeit

IR (CHCl₃):

2080 (w), 1980 (w, Schulter), 1940 (s, C \equiv O)

¹H-NMR: 250 MHz (CDCl₃)

- δ = 7.37-6.98 (m, 5H, -Ph);
 6.00-5.60 (m, 2H, H₁ und H₂);
 4.66 (s, -OCH₃, ortho-trans);
 4.60-4.48 (m, 1H, H₄);
 4.14-4.04 (m, 1H, H₃);
 3.98 (s, -OCH₃, ortho-cis);
 2.32-2.11 (m, 2H, H₆);
 1.81-1.36 (m, 2H, H₅);

**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ (-OCH ₃)	Anteil	ortho:meta
ortho trans	4.66 ppm	31.3%	100% : 0%
ortho cis	3.98 ppm	68.7%	
meta trans	-	-	
meta cis	-	-	

UV (Dioxan): 372 (3.869)

4.1.1.1. Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Eduktmengen:

100 mg (190 μmol) Carben-Cycloaddukt 20c

319 mg (582 μmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Man löst das Carben-Cycloaddukt in 1 ml absol. Aceton. Hierzu gibt man eine Lösung von 319 mg $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in 5 ml absol. Aceton. Die orange Farbe der $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ -Lösung schlägt unter Aufschäumen der Reaktionsmischung nach hellgelb um. Man rührt 10 min bei Raumtemperatur und gibt anschließend 10 ml Ether und 20 ml destilliertes Wasser zu. Die leicht gelbe Etherphase wird abgetrennt und die trübe wäßrige Phase nochmals mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden gut über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 31.6 mg (146 μmol ; 77%)

blaßgelbe, ölige Flüssigkeit

IR (CH_2Cl_2):

3080 (w), 3050 (m, C-H olefin., aromat.); 2980 (s), 2880 (w, C-H aliph.); 1740 (s, C=O Ester); 1650 (m), 1610 (w), 1560 (s), 1500 (m, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1170;

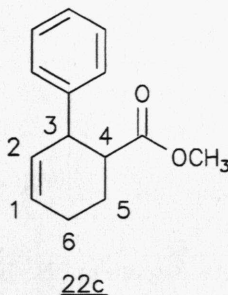
[Lit. [56]: 1745-1710 (CO_2R); 1655 (C=C olefin.); 1600 (C=C aromat.); 1170 (C-O);

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz (CDCl_3)

$\delta = 7.27\text{--}7.16$ (m, 5H, -Ph);
 5.95–5.77 (m, 2H, H_1 und H_2);
 3.94–3.65 (m, 1H, H_3);
 3.69 (s, $-\text{OCH}_3$, meta-cis);
 3.55 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-trans);
 3.47 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-cis);
 3.00–2.89, 2.69–2.53 (2m, 1H, H_4);
 2.38–2.05 (m, 2H, H_6);
 2.05–1.73 (m, 2H, H_5);

(Lit.[56]: 360 MHz (CDCl_3))

$\delta = 7.18$ (m, 5H, -Ph);
 5.85–5.60 (m, 2H, H_1 und H_2);
 3.85 (m, 1H, H_3);
 3.65, 3.52 und 3.47 (s, $-\text{OCH}_3$);
 2.8–1.8 (m, 4H, H_5 und H_6);
 (keine Angabe für H_4)

**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	3.55 ppm	27.5%	98.3% : 1.7%
ortho-cis	3.47 ppm	70.9%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	3.69 ppm	1.7%	

4.1.1.2. Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung**Gaschromatographie:**

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5–2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H_2

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 8°C/min auf 180°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	23.93 min	31.1%	99.6% : 0.4%
ortho-cis	26.27 min	68.5%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	28.22 min	0.40%	

GC-MS-Kopplung (EI, 70eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
23.93 min	216	130	156
26.27 min	216	130	156
-	-	-	-
28.22 min	216	130	156

4.1.2. Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** mit Acrylsäuremethylester **4** (thermisch) [53]

Eduktmengen:

290 mg (2.23 mmol) 1-Phenyl-1,3-butadien

3.43 g (399 mmol) Acrylsäuremethylester

In einem 25 ml Stickstoffkolben (vorher im Trockenschrank ausgeheizt und im Stickstoffstrom abgekühlt) versetzt man unter Stickstoff 290 mg 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** mit 3.43 g frisch destilliertem Acrylsäuremethylester und einer Spatelspitze Hydrochinon. Die Reaktionsmischung wird 10 h in einem 150°C heißen Ölbad erhitzt.

[53] I.N. Nazarov, Yu.A. Titov, A.I. Kuznetsova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1270 (1959)
Chem. Abstr. **54**, 1410 (1960)

Anschließend wird überschüssiger Acrylsäuremethylester am Ölpumpenvakuum abgezogen.

Ausbeute: 390 mg (1.80 mmol; 81 %)

gelbe, ölige Flüssigkeit

(Lit.[53]: 61 %)

IR (Film):

3080 (w), 3060 (w), 3020 (s, C-H olefin., aromat.); 2940 (s), 2900 (m), 2840 (m, C-H aliph.); 1730 (s, C=O Ester); 1640 (w), 1595 (w), 1505 (w), 1485 (m, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1170

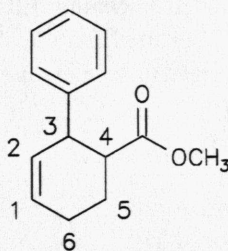
(Lit.[56]: 1745-1710 (CO₂R); 1665 (C=C olefin.); 1600 (C=C aromat.); 1170 (C-O);

¹H-NMR: 250 MHz (CDCl₃)

δ = 7.31-7.16 (m, 5H, -Ph);
 5.99-5.63 (m, 2H, H₁ und H₂);
 3.86-3.73 (m, 1H, H₃);
 3.67 (s, -OCH₃ meta-cis);
 3.65 (s, -OCH₃ meta-trans);
 3.56 (s, -OCH₃ ortho-trans);
 3.48 (s, -OCH₃ ortho-cis);
 2.98-2.90, 2.65-2.52 (2m, 1H, H₄);
 2.42-2.05 (m, 2H, H₆);
 2.05-1.75 (m, 2H, H₅);

(Lit.[56]: 360 MHz (CDCl₃)

δ = 7.18 (m, 5H, -Ph);
 5.85-5.60 (m, 2H, H₁ und H₂);
 3.85 (m, 1H, H₃);
 3.65 (s, -OCH₃);
 3.52 (s, -OCH₃);
 3.47 (s, -OCH₃);
 2.8-1.8 (m, 4H, H₅ und H₆);
 (keine Angabe für H₄)



21

(Lit.[54] [55]: 360 MHz (CDCl₃))

δ = 3.67 (s, -OCH₃ meta-cis);

3.64 (s, -OCH₃ meta-trans))

Bestimmung der Isomeren durch NMR:

Isomer	δ (-OCH ₃)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	3.56 ppm	38.2%	97% : 3%
ortho-cis	3.48 ppm	58.4%	
meta-trans	3.65 ppm	1.6%	
meta-cis	3.67 ppm	1.9%	

Bestimmung der Isomeren durch Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 8°C/min auf 180°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	23.79 min	38.7%	97% : 3%
ortho-cis	26.10 min	58.4%	
meta-trans	27.43 min	1.2%	
meta-cis	28.01 min	1.7%	

[54] F.K. Sheffy und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7173 (1983)

[55] F.K. Sheffy, J.P. Godschalx und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4833 (1984)

GC-MS-Kopplung (EI, 70 eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
23.79 min	216	130	156
26.10 min	216	130	156
27.43 min	216	130	156
28.01 min	216	130	156

4.1.3. Umsetzung von 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** mit Acrylsäuremethylester **4** (Lewis-Säure-katalysiert)

Eduktmengen:

611 mg (4.69 mmol) 1-Phenyl-1,3-butadien

440 mg (5.11 mmol) Acrylsäuremethylester

236 mg (1.66 mmol) Bortrifluorid-Ethylether-Komplex

In einem 50 ml Stickstoffkolben (vorher im Trockenschrank ausgeheizt und im Stickstoffstrom abgekühlt) werden unter Stickstoff 440 mg frisch destillierter Acrylsäuremethylester in 10 ml absol. Methylenchlorid vorgelegt und mit 0.21 ml (1/3 Äquivalent) frisch destilliertem Bortrifluoridetherat versetzt.

Über einen Zeitraum von einer Stunde tropft man unter Eisbadkühlung eine Lösung von 611 mg 1-Phenyl-1,3-butadien **16c** in 6 ml absol. Methylenchlorid zu und läßt über Nacht rühren. Die Reaktionsmischung hat sich gelb-braun verfärbt. Der Katalysator wird durch Zugabe von 15 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Man wäscht diese mit je 15 ml Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet anschließend über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das so erhaltenen Produkt wird in 0.5 ml Methylenchlorid (zur Rückstandsanalyse) gelöst und gaschromatographisch untersucht.

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	23.69 min	7.9%	100% : 0%
ortho-cis	25.97 min	92.1%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

4.2. UMSETZUNG VON 1-(P-METHOXYPHENYL)-1,3-BUTADIEN 16a

4.2.1. Umsetzung von 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien 16a mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3

Eduktmengen:

113 mg (287 μ mol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram
 691 mg (4.31 mmol) 1-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 5 Tage bei Raumtemperatur
- DC: zwei gelbe Punkte mit $R_f = 0.73$ und $R_f = 0.63$

Ausbeute: 119 mg (215 μ mol; 75%)
 gelbe, ölige Flüssigkeit

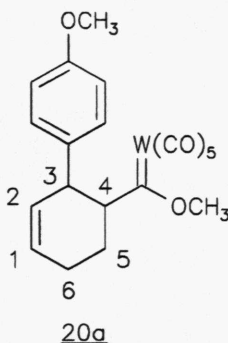
IR (CDCl₃):

3040, 3010 (w, C-H olefin., arom.); 2970, 2940 (m), 2850 (w, C-H aliph.); 2080 (m), 1975, 1930 (s, C \equiv O); 1605 (m), 1505 (s, C=C olefin., arom.);

weitere starke Banden: 1245, 1170, 1035

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz (CDCl_3)

δ = 7.00-6.77 (m, 4H, H-aromat);
 5.95-5.60 (m, 2H, H_1 und H_2);
 4.57-4.40 (m, 1H, H_4);
 4.66 (s, $-\text{OCH}_3$ (Carben), ortho-trans);
 4.05 (s, $-\text{OCH}_3$ (Carben), ortho-cis);
 3.79 (s, $-\text{OCH}_3$ (Aryl), ortho-cis);
 3.75 (s, $-\text{OCH}_3$ (Aryl), ortho-trans);
 2.33-2.08 (m, 2H, H_6);
 1.78-1.40 (m, 2H, H_5);
 (H_3 wird durch die starken Signale im
 Bereich von 4.1-3.6 ppm verdeckt, die
 Integration stimmt jedoch;)

**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	4.66 ppm	29.7%	100% : 0%
ortho-cis	4.05 ppm	70.3%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

UV (Dioxan): 373 (3.785)

4.2.2. Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ **Eduktmengen:**

65.8 mg (118 μmol) Carben-Cycloaddukt 20a

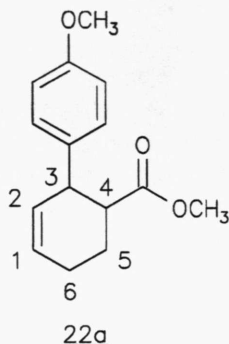
200 mg (365 μmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1.1.;

Ausbeute: 22.0 mg (89.3 μmol ; 76%)
 gelbgrüne, ölige Flüssigkeit

IR (CH₂Cl₂):

3060, 3000 (w, C-H olefin., aromat.);
 2960, 2930 (m), 2840 (m, C-H aliph.);
 1730 (s, C=O Ester); 1610, 1555 (m), 1510
 (s, C=C olefin., aromat.);
 weitere starke Banden: 1245, 1180, 1040,
 840, 810;



4.2.3. Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung

Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 8°C/min auf 180°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	38.45 min	30.7%	100% : 0%
ortho-cis	45.25 min	69.3%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

GC-MS-Kopplung (EI, 70eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
38.45 min	246	160	186
45.25 min	246	160	160

4.3. UMSETZUNG VON 1-(P-METHYLPHENYL)-1,3-BUTADIEN 16b**4.3.1. Umsetzung von 1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien 16b mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3****Eduktmengen:**

532 mg (1.35 mmol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram

359 mg (2.49 mmol) 1-(p-Methylphenyl)-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 4 Tage bei Raumtemperatur;
- DC: zwei gelbe Punkte bei $R_f = 0.80$ und $R_f = 0.69$

Ausbeute: 666 mg (1.24 mmol; 92%)
gelborange, ölige Flüssigkeit

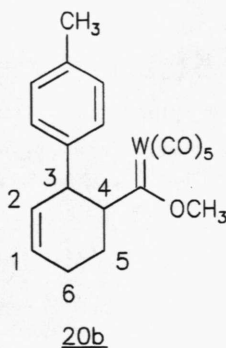
IR (Film):

3020 (m, C-H olefin., aromat.); 2950, 2920 (m, C-H aliph.); 2060, 2020, 1980-1870 (breit) (s, $C \equiv O$); 1640 (w), 1500 (m, $C=C$ olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1445, 1250;

^1H -NMR: 250 MHz (CDCl_3)

δ = 7.18-6.89 (m, 4H, H-aromat);
 5.96-5.60 (m, 2H, H_1 und H_2);
 4.66 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-trans);
 4.02 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-cis);
 4.55-4.47 (m, 1H, H_4);
 4.15-4.00 (m, 1H, H_3);
 2.36-1.93 (m, 2H, H_6);
 2.32 (s, $-\text{CH}_3$, ortho-cis);
 2.28 (s, $-\text{CH}_3$, ortho-trans);
 1.81-1.36 (m, 2H, H_5);

**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	4.66 ppm	33.3%	100% : 0%
ortho-cis	4.02 ppm	66.7%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

UV (Dioxan): 372 (3.910)

4.3.2. Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ **Eduktmengen:**

590 mg (1.10 mmol) Carben-Cycloaddukt 20b

1.80 g (3.30 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

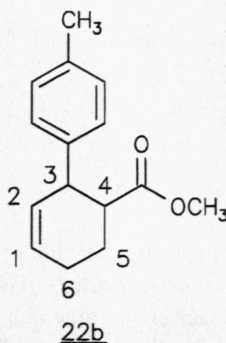
Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1.1.;

Ausbeute: 260 mg (1.13 mmol; 100%)

gelbe, ölige Flüssigkeit

IR (Film):

3040 (m, C-H olefin., aromat.); 2960, 2940 (s), 2860 (m, C-H aliphat.); 1730 (s, C=O Ester); 1625 (m), 1605, 1545 (s), 1510 (m, C=C olefin., aromat.); weitere starke Banden: 1430, 1360, 1155, 810;



4.3.3. Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung

Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 10°C/min auf 180°C

(bei der GC-MS-Kopplung: 180°C (isotherm))

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	23.00 min	37.1%	100% : 0%
ortho-cis	25.33 min	62.9%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

GC-MS-Kopplung (EI, 70eV):

RT ^{*)}	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
8.76 min	230	144	170
10.91 min	230	144	170

*) Anmerkung: Die unterschiedlichen Retentionszeiten (s.o.) ergeben sich durch unterschiedliche Temperaturprogramme bei der Isomerenbestimmung und der GC-MS-Kopplung.

4.4. UMSETZUNG VON 1-(M-FLUORPHENYL)-1,3-BUTADIEN 16d

4.4.1. Umsetzung von 1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien 16d mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3

Eduktmengen:

453 mg (1.15 mmol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram
493 mg (3.33 mmol) 1-(m-Fluorphenyl)-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 7 Tage bei Raumtemperatur;
- DC: zwei gelbe Punkte bei $R_f = 0.76$ und $R_f = 0.66$;

Ausbeute: 529 mg (975 μ mol; 85%)
gelborange, ölige Flüssigkeit

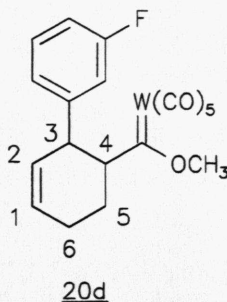
IR (Film):

3040 (w, C-H olefin., aromat.); 2970, 2940, 2860 (w, C-H aliphat.);
2080, 2000, 1990-1900 (breit) (s, C \equiv O); 1615, 1590, 1490 (m, C=C
olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1450, 1305, 1270, 980;

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz (CDCl_3) δ = 7.26-7.18, 6.95-6.78

(2m, 4H, H-aromat);

5.99-5.58 (m, 2H, H_1 und H_2);4.56-4.48 (m, 1H, H_4);4.11-4.05 (m, 1H, H_3);4.67 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-trans);4.42 (s, $-\text{OCH}_3$, meta-cis);4.05 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-cis);2.35-2.10 (m, 2H, H_6);1.79-1.59 (m, 2H, H_5);**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

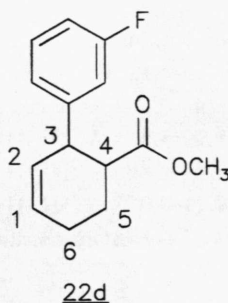
Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	4.67 ppm	22.6%	98.9% : 1.1%
ortho-cis	4.05 ppm	76.3%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	4.42 ppm	1.1%	

UV (Dioxan): 373 (3.757)**4.4.2. Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$** **Eduktmengen:**40.0 mg (73.0 μmol) Carben-Cycloaddukt 20d130 mg (237 μmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ **Durchführung:** s. allg. Vorschrift unter 4.1.1.1.;

Ausbeute: 12.9 mg (55.1 μmol ; 75%)
gelbgrüne, ölige Flüssigkeit

IR (Film):

3040 (m, C-H olefin., aromat.); 2970,
2920, 2890 (m, C-H aliphatic.); 1710 (s,
C=O Ester); 1615, 1590 (m), 1560 (s,
C=C olefin., aromat.);
weitere starke Banden: 1490, 1450, 1370,
1040, 865, 800, 710;



4.4.3. Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung

Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 8°C/min auf 180°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	23.59 min	23.7%	98.6% : 1.4%
ortho-cis	25.76 min	74.9%	
meta-trans	26.01 min	0.3%	
meta-cis	28.29 min	1.1%	

GC-MS-Kopplung (EI, 70eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
23.59 min	234	148	174
25.76 min	234	148	174
26.01 min	234	148	174
28.29 min	234	148	174

4.5. UMSETZUNG VON 1-(M-TRIFLUORMETHYLPHENYL)-1,3-BUTADIEN 16e

4.5.1. Umsetzung von 1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien 16e mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3

Eduktmengen:

205 mg (520 μ mol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram

665 mg (3.36 mmol) 1-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 7 Tage bei Raumtemperatur;
- DC: zwei gelbe Punkte bei $R_f = 0.77$ und $R_f = 0.63$

Ausbeute: 237 mg (400 μ mol; 77%)
gelbgrüne, ölige Flüssigkeit

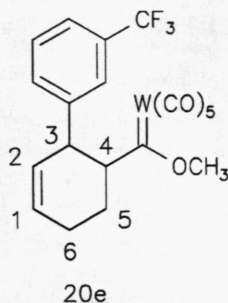
IR (Film):

3050 (w, C-H olefin., aromat.); 2970, 2950, 2860 (w, C-H aliphat.);
2090, 1980-1920 (breit) (s, C \equiv O); 1620, 1590, 1490 (m, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1450, 1310, 1265, 980;

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz (CDCl_3)

δ = 7.53-7.31 (m, 4H, H-aromat);
 6.12-5.58 (m, 2H, H_1 und H_2);
 4.64-4.52 (m, 1H, H_4);
 4.16-4.05 (m, 1H, H_3);
 4.68 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-trans);
 4.02 (s, $-\text{OCH}_3$, ortho-cis);
 2.34-2.12 (m, 2H, H_6);
 1.77-1.61 (m, 2H, H_5);

**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	ortho:meta
ortho-trans	4.68 ppm	20.3%	100% : 0%
ortho-cis	4.02 ppm	79.7%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

UV (Dioxan): 376 (3.765)

4.5.2. Oxidation der Cycloaddukte mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ **Eduktmengen:**

237 mg (400 μmol) Carben-Cycloaddukt 20e

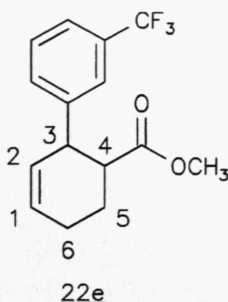
658 mg (1.20 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1.1.;

Ausbeute: 110 mg (387 μmol ; 97%)
 gelbgrüne, ölige Flüssigkeit

IR (Film):

3040 (w, C-H olefin., aromat.); 2970,
2940, 2870 (Schulter) (m, C-H aliph.);
1730 (s, C=O Ester); 1645 (w), 1560 (m,
C=C olefin., aromat.);
weitere starke Banden: 1345, 1170, 1130,
1080, 810, 710



4.5.3. Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch Gaschromatographie und Nachweis der Addukte mit GC-MS-Kopplung

Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 60°C 5min; mit 8°C/min auf 180°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	ortho : meta
ortho-trans	20.88 min	22.2%	100% : 0%
ortho-cis	22.24 min	77.8%	
meta-trans	-	-	
meta-cis	-	-	

GC-MS-Kopplung (EI, 70 eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
20.88 min	284	198	224
22.24 min	284	198	224

KAPITEL 5

DARSTELLUNG DER 2-ARYL-1,3-BUTADIENE 19a BIS 19c

5.1. ANILINIUMHYDROBROMID

Eduktmengen:

20.4 g (219 mmol) Anilin

17.7 g (219 mmol) HBr

Man legt in einem 100 ml Kolben 20 ml frisch destilliertes Anilin in 30 ml Ether vor und kühlt im 2-Propanol/Trockeneisbad auf -78°C ab. Zu der klaren Lösung tropft man binnen 30 min 25.2 ml einer 47%igen wäßrigen HBr-Lösung vorsichtig zu. Das Produkt fällt während der Zugabe als farbloser Niederschlag aus. Nach der Zugabe wird das Kältebad entfernt und man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Man saugt ab und wäscht mit 2 mal 20 ml Ether nach. Das farblose Kristallpulver wird am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Diese einfache Methode ist der alternativen Darstellung von HBr-Gas aus Tetralin und Brom [13] und Einleitung in eine etherische Anilin-Lösung vorzuziehen.

Ausbeute: 12.7 g (73.0 mmol; 33%)
farbloses Kristallpulver

[75] F. Huber, M. Schmeißer, aus G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, 258 (1960)

5.2. 2-PHENYL-1,3-BUTADIEN 19b [37] [39]

5.2.1. Methyl-phenyl-vinyl-carbinol 18b

Eduktmengen:

10.7 g (100 mmol) Vinylbromid
2.43 g (100 mmol) Magnesium
10.0 g (80.0 mmol) Acetophenon

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, Quickfit mit Gaseinleitungsschlauch sowie Trockeneiskühler und Überdruckventil werden 2.43 g Magnesium (vorher 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet) vorgelegt und mit 80 ml frisch destillierten absol. THF vollständig bedeckt. Zur Erleichterung des Reaktionsstarts gibt man ca. 1 ml Bromethan zu.

Nun leitet man aus einer tarierten Bombe binnen einer Stunde 10.7 g Vinylbromid (Aldrich) ein, dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung zunehmend braun. Anschließend rührt man noch 1.5 h bei Raumtemperatur und ersetzt den Trockeneiskühler durch einen herkömmlichen, sowie das Quickfit durch einen Tropftrichter. Zu dem frisch hergestellten Vinylmagnesiumbromid tropft man eine Lösung von 9.7 ml frisch destilliertem Acetophenon in 25 ml absol. THF, so daß die Reaktionsmischung gerade am Sieden bleibt (Dauer ca. 30 min). Nach der Zugabe rührt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur und hydrolysiert anschließend vorsichtig mit zunächst 150 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung. Erst nach einer weiteren Zugabe von 40 ml verd. Salzsäure (konz. $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$) bilden sich zwei Phasen und klart die Reaktionsmischung auf. Man trennt die organische Phase von der wäßrigen und

[37] C.S. Marvel und R.G. Woolford, J. Org. Chem. **23**, 1658 (1958)

[39] D. Seyferth und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **79**, 515 (1957)

In einem 25 ml Stickstoffkolben werden 0.75 g Aniliniumhydrobromid und 0.25 g Hydrochinon durchmischt und 6.20 g Methyl-phenyl-vinyl-carbinol **18b** zugegeben. Man setzt eine kleine Destillationsbrücke mit 12 cm Vigreuxkolonne auf und legt Wasserstrahlvakuum an. Der Vorlagekolben wird im 2-Propanol/Trockeneisbad gekühlt. Nun erwärmt man den Reaktionskolben im Ölbad auf 100°C. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktionsmischung zu siedend und es geht eine farblose Flüssigkeit über. Die Ölbadtemperatur wird schrittweise auf 150°C erhöht, bis kein Produkt mehr übergeht. Das Produkt ist sehr empfindlich, insbesondere temperaturempfindlich und wird daher unter Stickstoff über Trockeneis aufbewahrt.

Ausbeute: 2.20 (16.9 mmol; 40%)

farblose Flüssigkeit

(Lit.[37]: 61%)

Sdp.: 60-68°C/20 Torr (Lit.[37]: 55-64°C/13 Torr)

IR (Film):

3080 (s), 3060, 3030, 3000 (m, C-H olefin., arom.); 1620 (w), 1600 (m, Schulter), 1590 (s), 1570 (m), 1490 (s, C=C olefin., arom.); weitere starke Banden: 1445, 990, 920, 900, 775, 700;

(Lit.[37]: 1687 (Verunreinigung aus Acetophenon), 1625, 1590 (konjugierte C=C); 1600, 1577, 1497 (C=C Phenyl);

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

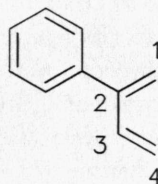
δ = 7.28 (m, 5H, -Ph);

6.60 (dd, 1H, H₃);

5.33-4.98 (m, 4H, H₁ und H₄);

³J₃₄ = 10.7 Hz;

³J_{34'} = 17.3 Hz;



Reinheit (GC): 96% (Retentionszeit: 8.88 min)

(Verunreinigung: 2% Acetophenon; 2% dimeres Dien)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.0-1.5 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.5 bar H₂

Ofentemperatur: 70-190°C mit 4°C/min

Injektortemperatur: 210°C

Detektortemperatur: 250°C

5.3. 2-(M-TRIFLUORMETHYLPHENYL)-1,3-BUTADIEN 19c

5.3.1. m-Trifluormethyl-acetophenon 17c

5.3.1.1. 1-(m-Trifluormethylphenyl)-ethanol

Eduktmengen:

41.5 g (184 mmol) 3-Brombenzotrifluorid

4.48 g (184 mmol) Magnesium

8.97 g (203 mmol) Acetaldehyd

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, KPG-Rührer sowie Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Überdruckventil werden 4.48 g Magnesium (vorher 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet) vorgelegt und mit 50 ml absol. Ether vollständig bedeckt. Zur Erleichterung des Reaktionsstarts gibt man ca. 1 ml Bromethan zu.

Nun tropft man binnen einer Stunde eine Lösung von 41.5 g 3-Brombenzotrifluorid (Fluka, >97% GC) in 80 ml absol. Ether so zu, daß die Reaktionsmischung gerade am Sieden bleibt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich zunehmend braun. Anschließend erhitzt man noch 2 h unter Rückfluß, entfernt das Ölbad und tropft eine Lösung von 11.5 ml frisch destilliertem Acetaldehyd in 80 ml absol. Ether binnen 1 h so zu, daß die Reaktionsmischung am Sieden bleibt. Nach der Zugabe rührt man weitere

20 h bei Raumtemperatur. Die rotbraune Reaktionsmischung wird mit 450 ml 1N Essigsäure hydrolysiert. Man trennt die beiden Phasen und wäscht die wäßrige Phase 3 mal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält ein flüssiges Rohprodukt, welches man ohne weitere Reinigung in der folgenden Umsetzung einsetzt.

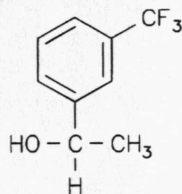
Rohausbeute: 39.4 g (207 mmol; quantitativ)
bräunliche Flüssigkeit

IR (Film):

3380 (m, breit, -OH); 3080 (w), 3000 (m, C-H arom.); 2950, 2900 (m, C-H aliph.); 1330 (s, C-F);
weitere starke Banden: 1170, 1130, 1080;

^1H -NMR: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.80-7.20 (m, 4H, H-aromat);
5.13 (s, 1H, -OH);
4.90 (q, 1H, H_1);
1.43 (d, 3H, $-\text{CH}_3$);
 3J = 6.7 Hz



5.3.1.2. m-Trifluormethylacetophenon 17c

Eduktmengen:

39.4 g (207 mmol) 1-(m-Trifluormethylphenyl)-ethanol
40.8 g (137 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Darstellung der Oxidationslösung:

Man löst 40.8 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 80 ml Wasser; unter Eisbadkühlung tropft man langsam 15 ml konz. H_2SO_4 zu und verdünnt anschließend mit weiteren 90 ml Wasser.

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer, sowie Anschützaufsatz mit Rückflußkühler und 250 ml Tropftrichter legt man 39.4 g 1-(m-Trifluormethylphenyl)-ethanol in 300 ml Ether vor und tropft binnen einer Stunde (Innentemperatur 5-8°C) die Oxidationslösung zu. Die Reaktionsmischung färbt sich grünschwartz. Nach der Zugabe rührt man noch eine Stunde bei 10-20°C. Anschließend wird die Etherphase von der wäßrigen Phase getrennt. Die Phasentrennung kann bis zu einer Woche dauern. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen anschließend dreimal mit je 60 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die Phasentrennung erfolgt jeweils sehr langsam, die gesamte Reinigung dauert ca. einen Tag. Die Etherphase wird über Nacht über Na_2SO_4 getrocknet, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt.

Ausbeute: 23.0 g (122 mmol; 66% bezogen auf 3-Brom-benzotrifluorid); farblose Flüssigkeit

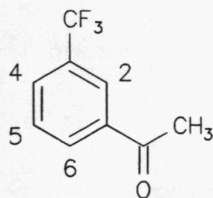
Sdp.: 69°C/ 0.5 Torr (Lit.(Merck): 198-200°C/ 760 Torr)

IR (Film):

3090, 3020 (Schulter) (w, C-H arom.); 2990, 2940, 2880 (w, C-H aliph.); 1695 (s, C=O); 1615 (s), 1595 (w, C=C arom.); weitere starke Banden: 1440, 1365, 1340, 1250, 1170, 1130, 1100, 1080, 810, 700, 660;

^1H -NMR: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 8.28-8.03 (m, 2H, H_2 und H_4);
7.92-7.43 (m, 2H, H_5 und H_6);
2.63 (s, 3H, $-\text{CH}_3$);



17c

5.3.2. Methyl-(m-trifluormethylphenyl)-vinyl-carbinol 18c

Eduktmengen:

15.0 g (140 mmol) Vinylbromid

3.40 g (140 mmol) Magnesium

19.0 g (101 mmol) m-Trifluormethyl-acetophenon

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 5.2.1.

Ausbeute: 13.9 g (64.3 mmol; 64%)
farblose Flüssigkeit

Sdp.: 72-74°C/ 0.5 Torr

IR (Film):

3400 (s, breit, -OH); 3100 (w), 3000 (m, C-H olefin., arom.); 2950, 2900 (w, C-H aliph.); 1650, 1620, 1600, 1500 (w, C=C olefin., arom.); 1330 (s, C-F);

weitere starke Banden: 1220; 1170, 1130, 1080, 935, 810, 710;

¹H-NMR: 80 MHz (CDCl₃)

δ = 7.82-7.35 (m, 4H, H-aromat);

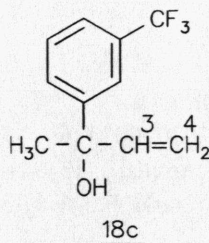
6.13 (dd, 1H, H₃);

5.27 (dd, 1H, H₄);

5.15 (dd, 1H, H_{4'});

$^3J_{34'} = 17.3$ Hz, $^3J_{34} = 10.7$ Hz,

$^3J_{44'} = 1.3$ Hz;



5.3.3. 2-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien **19c**

Eduktmengen:

4.00 g (18.5 mmol) Methyl-(m-trifluormethylphenyl)-vinyl-carbinol
0.40 g (2.30 mmol) Aniliniumhydrobromid

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 5.2.2., mit folgenden Änderungen:

- Die Dehydratisierung erfolgt aufgrund der Trifluormethylgruppe nur sehr langsam, daher beträgt die Reaktionszeit 10h, was zur teilweisen Zersetzung des Eduktes führt;
- zusätzliche Reinigung des Diens durch Chromatographie:
Laufmittelgemisch: Pentan:Methylenchlorid (3:2)
DC: $R_f = 0.90$

Ausbeute: 650 mg (3.28 mmol; 18%)
farblose Flüssigkeit

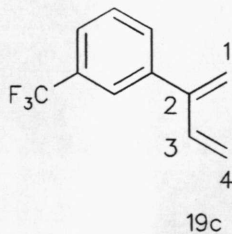
Sdp.: 37-54°C/ 15 Torr

IR (Film):

3100, 3020, 3000 (w, C-H olefin., aromat.); 1590, 1490, 1445 (m, C=C olefin., aromat.); 1340 (s, C-F);
weitere starke Banden: 1300, 1170, 1130, 1080, 910, 810;

$^1\text{H-NMR}$: 60 MHz (CDCl_3)

$\delta = 7.75\text{-}7.30$ (m, 4H, H-aromat);
6.60 (dd, 1H, H_3);
5.48-4.88 (m, 4H, 2H_1 und 2H_4);
 $^3J_{34'} = 18$ Hz;
 $^3J_{34} = 11$ Hz;



Reinheit (GC): 92% (Retentionszeit: 9.07 min)
(Verunreinigungen: 1.5% m-Trifluoracetophenon, 4.5% dimeres Dien)
Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.
Fluß: ca. 1.0-1.5 ml Wasserstoff/min
Vordruck: 1.5 bar H₂
Ofentemperatur: 70-110°C mit 3°C/min
Injektortemperatur: 210°C
Detektortemperatur: 250°C

5.4. 2-(P-METHOXYPHENYL)-1,3-BUTADIEN 19a

Eduktmengen:

21.4 g (200 mmol) Vinylbromid
4.86 g (200 mmol) Magnesium
23.1 g (154 mmol) p-Methoxyacetophenon

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 5.2.2., mit folgenden wichtigen Änderungen:

- Beim Versuch, den entsprechenden Alkohol durch Destillation zu reinigen, kam es durch restliche Spuren von Säure bereits zur Dehydratisierung, so daß direkt das gewünschte Dien isoliert werden konnte.
- Das Dien ist extrem empfindlich und muß unter Stickstoff über Trockeneis gelagert werden.

Ausbeute: 4.50 g (28.1 mmol; 18%)
farblose Flüssigkeit

Sdp.: 64°C/ 0.5 Torr

IR (Film):

3090, 3040, 3000 (m, C-H olefin., aromat.); 2840 (m, O-CH₃); 1600 (s), 1580 (m), 1565 (m), 1500 (s, C=C olefin., aromat.);

weitere starke Banden: 1460, 1300, 1280, 1240, 1170, 1030, 990, 910, 890, 830;

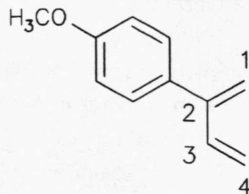
$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = 7.38-7.10, 7.00-6.70 (AA'BB', 4H, H-aromat);

6.70-6.35 (m, 1H, H_3);

5.35-5.00 (m, 4H, 2H_1 und 2H_4);

3.75 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);



19a

Reinheit (GC): 90% (Retentionszeit: 15.74 min)

(Verunreinigungen: 1.5% p-Methoxyacetophenon; 6% dimeres Dien)

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7.

Fluß: ca. 1.5 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.5 bar H_2

Ofentemperatur: 70°C (4min)- 190°C mit $8^\circ\text{C}/\text{min}$

Injektortemperatur: 250°C

Detektortemperatur: 250°C

KAPITEL 6

UMSETZUNGEN DER 2-ARYL-1,3-BUTADIENE 19a BIS 19c

6.1. UMSETZUNGEN VON 2-PHENYL-1,3-BUTADIEN 19b

6.1.1. Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-butadien 19b mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3

Eduktmengen:

559 mg (1.41 mmol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram
327 mg (2.51 mmol) 2-Phenyl-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 1 Tag bei Raumtemperatur in 10 ml absol. Dioxan
- Chromatographie:
 - Laufmittelgemisch: Hexan:Ether:CH₂Cl₂ (10:1:1)
 - Säulenlänge: 40 cm; Durchmesser: 2 cm
 - Produktfraktion: orange-rot
 - DC: ein gelber Punkt bei $R_f = 0.79$

Ausbeute: 613 mg (1.17 mmol; 83%)
gelbe Kristalle

Schmp.: 111-112°C

IR (Film):

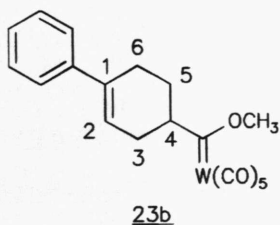
3090, 3040 (w, C-H olefin., aromat.); 2960, 2940, 2850 (w, C-H aliphat.); 2090 (m), 1970, 1960, 1930, 1900 (s, C≡O);
weitere starke Banden: 1450, 1260;

¹H-NMR: 400 MHz (CDCl₃)

δ = 7.39-7.21 (m, 5H, H-aromat);
6.14-6.10 (m, 1H, H₂);
4.65 (s, 3H, -OCH₃ (meta));
4.63 (s, 3H, -OCH₃ (para));
4.22-4.15 (m, 1H, H₄);
2.56-2.52 (m, 2H, H₆);
2.43-2.35 (m, 1H, H₃);
2.24-2.15 (m, 1H, H₃);
2.07-2.00 (m, 1H, H₅);
1.61-1.51 (m, 1H, H₅);

¹³C-NMR: 100.6 MHz (CDCl₃)

δ = 341.05 (C-Carben, ¹J_{W-C(Carben)} =
104.04 Hz);
203.28 (C≡O trans, ¹J_{W-CO(trans)} =
115.14 Hz);
197.24 (C≡O cis, ¹J_{W-CO(cis)} =
126.93 Hz);
141.44 (C₁ olefin);
136.30 (C_{ipso} aromat);
128.30, 126.97, 125.02
(C_{o/o'}, C_{m/m'}, C_p aromat);
122.63 (C₂ olefin);
70.72 (-OCH₃);
68.48 (C₄ tertiär);
28.45 (C₃ sekundär);
27.52 (C₆ sekundär);
25.65 (C₅ sekundär);



(Zuordnung erfolgte mit Hilfe von ^{13}C - ^1H -Correlation und COSY 90 Spektren, vgl. Allgemeinen Teil 4.2.3.)

Bestimmung der Isomeren durch NMR:

Isomer	δ (-OCH ₃)	Anteil	para:meta
para	4.63 ppm	98.3 %	98 % : 2 %
meta	4.65 ppm	1.7 %	

UV (Dioxan): 372 (3.942)

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{W}$ [524.2]

	C	H
Ber.:	43.53	3.08
Gef.:	44.19	3.07
	44.14	3.11

6.1.2. Oxidation der Cycloaddukte 23b mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Eduktmengen:

450 mg (858 μmol) Carben-Cycloaddukt 23b
 1.42 g (2.59 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1.1.

Ausbeute: 179 mg (828 μmol ; 97%)
 blaßgelbes Öl

IR (Film):

3080, 3040 (w, C-H olefin., arom.); 2960 (m), 2880 (w, C-H aliph.);
 1730 (s, C=O Ester); 1640, 1600 (w, C=C olefin., arom.);
 weitere starke Banden: 1440, 1210, 1180, 740, 705;

Bestimmung der Isomeren durch GC:

Isomer	RT	Anteil	para : meta
para	12.72 min	98.4%	98% : 2%
meta	11.77 min	1.6%	

6.1.3. Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-butadien 19b mit Acrylsäuremethylester 4 (thermisch) [76] [77]**Eduktmengen:**

826 mg (6.34 mmol) 2-Phenyl-1,3-butadien

557 mg (6.47 mmol) Acrylsäuremethylester

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.2., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 22 h bei 90°C
- Reinigung durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser

Ausbeute: 644 mg (3.00 mmol; 47%)
 farblose Kristallplättchen
 (Lit.[75]: 18%)

Schmp.: 53-54°C (Lit.[75]: 57-58°C, [76]: 58°C)**IR (Film):**

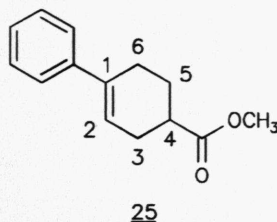
3080 (Schulter), 3040 (w, C-H olefin., aromat.); 2940 (m), 2850 (w, C-H aliphat.); 1720 (s, C=O Ester); 1640, 1590 (w, C=C olefin., aromat.); weitere starke Banden: 1440, 1230, 1180, 740, 695;

[76] J.S. Meek, R.T. Merrow, D.E. Ramey und S.J. Cristol, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5563 (1951)

[77] K. Alder, J. Haydn, Ann. **570**, 201 (1950)

¹H-NMR: 400 MHz (CDCl₃)

δ = 7.39-7.21 (m, 5H, -Ph);
 6.12-6.09 (m, 1H, H₂);
 3.72 (s, 3H, -OCH₃);
 2.68-2.60 (m, 1H, H₄);
 2.58-2.44 (m, 4H, H₃ und H₆);
 2.22-2.16 (m, 1H, H₅);
 1.90-1.80 (m, 1H, H₅);

**C₁₄H₁₆O₂ [216.3]**

	C	H
Ber.:	77.74	7.46
Gef.:	77.66	7.24
	77.73	7.51

Bestimmung der Isomeren durch NMR:

Die Estersignale der beiden Isomeren zeigen gleiche chemische Verschiebungen (δ = 3.72 ppm), so daß keine Isomerenbestimmung durch NMR möglich ist.

Bestimmung der Isomeren durch Gaschromatographie:

Gerät und Säule: siehe Experimentellen Teil 1.1.7

Fluß: ca. 1.5-2.0 ml Wasserstoff/min

Vordruck: 1.0 bar H₂

Ofentemperatur: 190°C

Injektortemperatur: 220°C

Detektortemperatur: 250°C

Isomer	RT	Anteil	para : meta
para	12.74 min	95.4%	95% : 5%
meta	11.76 min	4.6%	(Lit.[75]: 100% : 0%)

GC-MS-Kopplung (EI, 70 eV):

RT	Molekülpeak	RDA-Peak	Basispeak
12.74 min	216	130	156
11.76 min	216	130	156

6.2. UMSETZUNG VON 2-(P-METHOXYPHENYL)-1,3-BUTADIEN 19a MIT PENTACARBONYL-[VINYL(METHOXY)CARBEN]WOLFRAM 3

Eduktmengen:

402 mg (1.02 mmol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram

909 mg (5.67 mmol) 2-(p-Methoxyphenyl)-1,3-butadien

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 18 h bei Raumtemperatur
- Chromatographie:
 - Reinigung erfolgt durch zweimalige Chromatographie:
 - zuerst mit Hexan:Ether:CH₂Cl₂ (10:1:1)
DC: gelber Punkt bei R_f = 0.61
 - zweitens mit Pentan:CH₂Cl₂ (3:2)
DC: gelber Punkt bei R_f = 0.60

Ausbeute: 449 mg (810 μmol; 79%)
gelb-orange Kristalle

Schmp.: 127-128°C

IR (KBr):

3040 (w, C-H olefin., aromat.); 2960, 2940, 2850 (w, C-H aliph.);
2080 (m), 1970, 1930, 1900 (s, C \equiv O); 1610 (w), 1515 (m, C=C olefin.,
aromat.);

weitere starke Banden: 1260;

¹H-NMR: 400 MHz (CDCl₃)

δ = 7.33-6.84 (AA'BB', 4H, H-aromat);

6.05-6.03 (m, 1H, H₂);

4.65 (s, 3H, -OCH₃ (Carben) meta)

4.63 (s, 3H, -OCH₃ (Carben) para);

4.21-4.13 (m, 1H, H₄);

3.81 (s, 3H, -OCH₃ (Aryl));

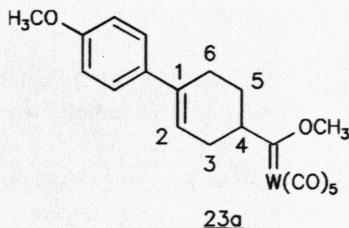
2.55-2.48 (m, 2H, H₆);

2.41-2.34 (m, 1H, H₃);

2.23-2.13 (m, 1H, H₃);

2.05-1.99 (m, 1H, H₅);

1.60-1.50 (m, 1H, H₅);

**Bestimmung der Isomeren durch NMR:**

Isomer	δ (-OCH ₃)	Anteil	para:meta
para	4.63 ppm	98.7%	99% : 1%
meta	4.65 ppm	1.3%	

UV (Dioxan): 372 (3.949)

C₂₀H₁₈O₇W [554.2]

	C	H
Ber.:	43.35%	3.27%
Gef.:	43.51%	3.31%
	43.54%	3.37%

6.3. UMSETZUNG VON 2-(M-TRIFLUORMETHYL-PHENYL)-1,3-BUTADIEN **19c** MIT PENTACARBONYL[VINYL(METHOXY)CARBEN]-WOLFRAM **3**

Eduktmengen:

322 mg (818 μmol) Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram

437 mg (2.20 mmol) 2-(m-Trifluormethylphenyl)-1,3-butadien

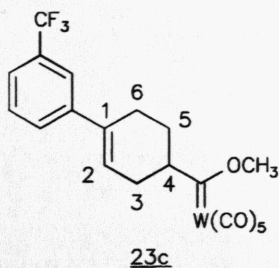
Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 3 Tage bei Raumtemperatur
- Chromatographie:
 - Reinigung erfolgt durch zweimalige Chromatographie:
 - zuerst mit Pentan: CH_2Cl_2 (7:1)
DC: gelber Punkt bei $R_f = 0.49$; Verunreinigungen bei $R_f = 0.66$ und $R_f = 0.79$;
 - zweitens mit Pentan zuerst Verunreinigungen von der Säule spülen (DC (Produkt): $R_f = 0.15$), anschließend Produkt mit Pentan: CH_2Cl_2 (3:2) eluieren;

Ausbeute: 402 mg (679 μmol ; 83 %)
gelb-oranges Öl

IR (Film):

3030 (w, C-H olefin., arom.); 2960, 2930, 2850 (w, C-H aliph.); 2060 (m), 1970 (m, Schulter), 1930-1900 (s, breit, $\text{C}\equiv\text{O}$); 1635, 1605, 1580, 1480 (w, $\text{C}=\text{C}$ olefin., arom.); weitere starke Banden: 1445, 1325, 1245, 1230, 1160, 1120, 1070;

^1H -NMR: 400 MHz (CDCl_3) $\delta = 7.55\text{--}7.41$ (m, 4H, H-aromat);6.20–6.19 (m, 1H, H_2);4.66 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$ (meta));4.64 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$ (para));4.24–4.13 (m, 1H, H_4);2.59–2.50 (m, 2H, H_6);2.45–2.35 (m, 1H, H_3);2.27–2.15 (m, 1H, H_3);2.09–2.02 (m, 1H, H_5);1.63–1.51 (m, 1H, H_5);**Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch NMR:**

Isomer	δ ($-\text{OCH}_3$)	Anteil	para:meta
para	4.64 ppm	95.9%	96% : 4%
meta	4.66 ppm	4.1%	

UV (Dioxan): 370 (3.887)

KAPITEL 7

CARBENKOMPLEXE ALS 4π -SYSTEME

7.1. PENTACARBONYL[METHOXY-(1,3-CYCLO- HEXADIEN-1-YL)CARBEN]WOLFRAM 33

7.1.1. Trifluormethansulfonsäure-(1,3-cyclohexadien-1-yl)- ester 35 [64] [65] [78] [66] [79]

Eduktmengen:

- 2.00 g (20.8 mmol) 2-Cyclohexen-1-on
- 4.45 g (22.3 mmol) Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid (KHMDs)
- 7.40 g (20.7 mmol) N,N-Bis-(trifluormethansulfonyl)-anilin

Vorbemerkung:

- a) Bei der Nacharbeitung der Versuchsvorschrift von Lit. [65] kam es zu erheblichen Problemen bei der Isolierung des Produktes, so daß der hier beschriebene Weg gegangen wurde.
- b) In vorhergehenden Versuchen wurde Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid in 80%iger Reinheit von der Firma Fluka verwendet. Bei diesen Versuchen konnte in keinem Fall das gewünschte Produkt isoliert werden. Erst bei Verwendung von 95%ig reinem Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid von der Firma Aldrich führte die Reaktion zum gewünschten Produkt.

[64] E.J. Corey und H. Kigoshi, Tetrahedron Letters **32**, 5025 (1991)

[65] E.J. Corey, persönliche Mitteilung, August 1993

[78] J.E. Mc Murry und W.J. Scott, Tetrahedron Lett. **24**, 979 (1983)

[66] M. Kawanisi, Y. Itoh, T. Hieda, S. Kozima, T. Hitomi und K. Kobayashi, Chemistry Lett., 647 (1985)

[79] M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L.R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem., 1894 (1978)

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

Man legt in einem 250 ml Stickstoffkolben 4.45 g Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid (Aldrich, 95%) in 100 ml absol. DMF (frisch destilliert) und 50 ml absol. THF (frisch destilliert) vor und kühlt im 2-Propanol/Trockeneisbad auf -78°C ab. Zu dieser Lösung tropft man mit einem 10 ml Tropftrichter 2.0 ml 2-Cyclohexen-1-on (Fluka, >95% GC) binnen 10 min zu. Die Reaktionsmischung färbt sich gelb. Nach 4 Stunden Rühren bei -78°C tropft man eine Lösung von 7.40 g N,N-Bis-(trifluormethansulfonyl)-anilin (Fluka, >98% HPLC) in 15 ml absol. THF binnen 20 min zu und rührt weitere 2 Stunden im Eisbad. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 200 ml eiskalte gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, dabei bildet sich eine milchig trübe Emulsion, es kommt entgegen der Literaturbeschreibung jedoch nicht zur Phasentrennung. Man extrahiert mehrmals mit insgesamt 400 ml Pentan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand, eine gelbe Flüssigkeit, wird an Kieselgel (ca. 60 g) mit Hexan:Ether (50:1) chromatographiert (DC: R_f = 0.58).

Ausbeute: 1.97 g (8.63 mmol; 42%)
farblose Flüssigkeit
(Lit.[64]: 56%)

IR (Film):

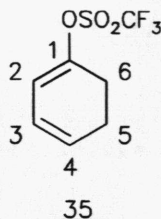
3060 (w, C-H olefin.); 2960, 2900, 2850 (w, C-H aliph.); 1665 (m), 1590 (w, C=C olefin.);

weitere starke Banden: 1420, 1250, 1210, 1145, 1085, 895, 850;

(Lit.[65]: 3055, 1668, 1594, 1420, 1250, 1210, 1142, 1083, 893, 847;)

^1H -NMR: 80 MHz (CDCl_3) δ = 5.95-5.67 (m, 3H, H_2 , H_3 und H_4);2.60-2.40 (m, 4H, H_5 und H_6);**(Lit.[65]: 500 MHz (CDCl_3))** δ = 5.91 (br d, 1H, H_2 , $^3J_{23}$ = 5.9 Hz);5.85 (ddt, 1H, H_3 , $^3J_{34}$ = 9.4 Hz, $^3J_{23}$ = 5.9 Hz, $^4J_{35}$ = 1.6 Hz);5.79 (dt, 1H, H_4 , $^3J_{34}$ = 9.3 Hz, $^3J_{45}$

= 4.1 Hz);

2.57-2.51 (m, 2H, H_6);2.49-2.43 (m, 2H, H_5);)**7.1.2. Tributyl-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-zinn 36 [64] [65] [68]****Eduktmengen:**

2.30 g (22.8 mmol) Diisopropylamin

8.80 ml (21.2 mmol) n-BuLi (2.5 M Lösung in n-Hexan)

5.28 g (18.0 mmol) Tributylzinnhydrid

800 mg (8.93 mmol) CuCN

1.80 g (7.89 mmol) Trifluormethansulfonsäure-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-ester

4.00 g (24.0 mmol) AgOAc

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 250 ml Stickstoffkolben werden 80 ml absol. THF (frisch destilliert) und 3.20 ml absol. Diisopropylamin (Merck, >99% GC) (frisch über CaH_2 abdestilliert) vorgelegt. Hierzu gibt man binnen 15 min bei -78°C über einen 10 ml Tropftrichter 8.80 ml 2.5 M n-BuLi in n-Hexan und rührt 1 Stunde bei -78°C. Anschließend tropft man zu der Lithiumdiisopropylamidlösung 4.80 ml Tributylzinnhydrid (Fluka, 99%

[68] S.R. Gilbertson, C.A. Challener, M.E. Bos und W.D. Wulff, Tetrahedron Lett. **29**, 4795 (1988)

gasvolumetrisch) (Dauer: 15 min) und rührt weitere 30 min bei -78°C . Nun gibt man 800 mg CuCN (Aldrich) in etwas absol. THF aufgeschlämmt auf einmal zu der Reaktionslösung. Diese färbt sich orange-braun und es bildet sich ein orange-brauner Niederschlag, der das Rühren anfangs etwas erschwert. Man rührt 40 min bei -70°C bis -50°C und tropft dann binnen 10 min 1.80 g von Triflat 35 zu und rührt erneut 2 Stunden bei -60°C bis -50°C . Anschließend gibt man 80 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von NH_4Cl und 60 ml Pentan zu und rührt 10 min lang. Danach wird die Reaktionsmischung 2 mal mit je 60 ml Pentan extrahiert. Die bräunliche organische Phase wird 2 mal mit je 60 ml Wasser und 2 mal mit je 60 ml kaltgesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Pentanphase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand, eine leicht bräunliche Flüssigkeit wird in 120 ml Essigester aufgenommen und mit 4.00 g AgOAc (Merck, 98%) versetzt. Man rührt 5 Stunden an Luft unter Lichtausschluß, saugt über Kieselgur ab und wäscht die organische Phase je 2 mal mit je 50 ml Wasser und 50 ml kaltgesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Das rotbraune Rohprodukt wird durch Chromatographie gereinigt, hierbei muß das Kieselgel (ca. 100 g) mit einer 10%igen NEt_3 -Lösung in Hexan vorbehandelt werden. Eluiert wird mit reinem Hexan (DC: $R_f = 0.82$).

Ausbeute: 2.09 g (5.66 mmol; 72%)
leicht grüngelbe Flüssigkeit
(Lit.[65]: 90%)

IR (Film):

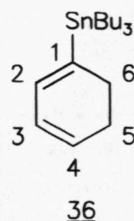
3045 (m), 3005 (Schulter, C-H olefin.); 2970, 2930, 2880, 2860, 2830 (m) (s, C-H aliphat.);
weitere starke Banden: 1465, 1455, 1420, 1375, 1340, 1230, 1070, 1020, 1000, 955, 875, 865, 750, 695, 665;
(Lit.[65]: 3035, 3005, 1464, 1457, 1420, 1376, 1341, 1231, 1071, 1018, 1002, 953, 874, 864, 748, 694, 668;)

^1H -NMR: 80 MHz (CDCl_3)

$\delta = 6.20\text{--}5.75$ (m, 3H, H_2 , H_3 , H_4);
 2.67–2.00 (m, 4H, H_5 , H_6);
 1.60–1.03 (m, 12H, 3 $\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)
 1.00–0.62 (m, 15H, 3 $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$);

(Lit.[65]: 500 MHz (CDCl_3))

$\delta = 6.07$ (m, 1H, H_2 , $W_{1/2} = 8.0$ Hz,
 $J_{\text{H-Sn}} = 58.9$ Hz);
 5.91 (ddt, 1H, H_3 , $^3J_{34} = 9.5$ Hz,
 $^3J_{23} = 4.7$ Hz, $^4J_{35} = 1.7$ Hz);
 5.82 (ddt, 1H, H_4 , $^3J_{34} = 9.5$ Hz,
 $^4J_{24} = 0.9$ Hz, $^3J_{45} = 4.3$ Hz);
 2.23 (m, 2H, H_6);
 2.08 (m, 2H, H_5);
 1.41 (m, 6H, 3 $\text{Sn-CH}_2\text{-}$);
 1.31 (m, 6H, 3 $\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$);
 0.97–0.83 (m, 15H, 3 $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)



7.1.3. Pentacarbonyl-[methoxy(1,3-cyclohexadien-1-yl)-carben]wolfram 33

Eduktmengen:

2.00 g (5.42 mmol) Tributyl-(1,3-cyclohexadien-1-yl)-zinn
 3.40 ml (5.42 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan)
 1.98 g (5.63 mmol) Wolframhexacarbonyl
 0.89 g (5.42 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester

Die folgende Reaktionsapparatur wurde vorher im Trockenschrank 2 h bei 100°C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und im trockenen Stickstoffstrom abgekühlt. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

In einem 100 ml Stickstoffkolben legt man 2.00 g der Zinnverbindung 36 in 50 ml absol. THF (frisch destilliert) vor und kühlt im 2-Propanol/Trockeneisbad auf -78°C ab. Hierzu tropft man mit einem 10 ml Tropftrichter 3.40 ml einer 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan binnen 10

min zu und rührt 2.5 Stunden bei -70°C . Bei der Zugabe färbt sich die Reaktionsmischung intensiv grünschwartz. In der Zwischenzeit werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Überdruckventil und Stickstoffhahn 1.98 g Wolframhexacarbonyl in 20 ml absol. THF (frisch destilliert) vorgelegt. Die 1,3-Cyclohexadienyllithium-Lösung wird nun über eine Teflonkanüle mittels Stickstoffdruck in die Wolframhexacarbonyl-Lösung eingeleitet. Es bildet sich langsam eine orange-braune klare Lösung. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle ab und trocknet noch kurz im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand, ein rotbraunes zähes Öl, wird in 70 ml absol. Methylenchlorid aufgenommen und mit 0.59 ml Trifluormethansulfonsäuremethylester (Aldrich, 99%) versetzt. Nur langsam tritt eine Farbvertiefung nach dunkelrot ein. Nach 5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (ca. 110 g) mit Hexan als Laufmittel (Füllhöhe: 25 cm; Säulendurchmesser: 4 cm; Dauer: ca. 2.5 Stunden; DC: $R_f = 0.42$).

Ausbeute: 535 mg (1.18 mmol; 22%)
dunkelroter zäher Feststoff

IR (CHCl_3):

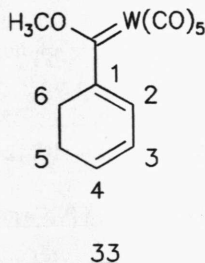
2060 (m), 1970 (m, Schulter), 1925 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$);

^1H -NMR: 400 MHz (CDCl_3)

$\delta = 7.24$ (dd, 1H, H_2 , $^4J = 0.6$ Hz,
 $^3J = 5.7$ Hz);
 6.40-6.36 (m, 1H, H_3);
 6.29-6.24 (m, 1H, H_4);
 4.63 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);
 2.52-2.47 (m, 2H, H_6);
 2.28-2.22 (m, 2H, H_5);

 ^{13}C -NMR: 100.6 MHz (CDCl_3)

$\delta = 314.17$ (C-Carben);
 202.86 (C=O trans, $^1J_{\text{W-CO(trans)}} =$
 119.3 Hz);
 197.93 (C=O cis, $^1J_{\text{W-CO(cis)}} =$
 127.1 Hz);
 152.16 (C_1 quartär);
 144.05 (C_2 olefin);
 137.28 (C_3 olefin);
 125.40 (C_4 olefin);
 69.16 (C $-\text{OCH}_3$);
 23.91 und 22.98 (C_5 und C_6
 sekundär);

 **^{13}C -NMR DEPT-Spektrum:**

$\delta = 144.12$ (positiv CH);
 137.31 (positiv CH);
 125.41 (positiv CH);
 69.17 (positiv CH_3);
 23.92 (negativ CH_2);
 22.97 (negativ CH_2);

MS-HR (EI, 70 eV): **$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6^{182}\text{W}$**

Ber.: 443.9952

Gef.: 443.9960

UV (Dioxan): 442 (3.970)
 342 (3.974)

7.2. UMSETZUNGEN MIT MÖGLICHEN DIENO- PHILEN

7.2.1. Umsetzung von Pentacarbonyl-[methoxy(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33 mit 1-Dimethylamino-acetylen 39

Eduktmengen:

66 mg (150 μ mol) Pentacarbonyl-[methoxy(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram

15 mg (220 μ mol) 1-Dimethylamino-acetylen

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit wenige Sekunden bei Raumtemperatur in 0.5 ml absol. Benzol-d₆
- Chromatographie:
 - Laufmittel: Ether
 - Säulenlänge: 20 cm; Durchmesser: 2 cm
 - Produktfraktion: gelb
 - DC: ein gelber Punkt bei $R_f = 0.75$

Ausbeute: 55.0 mg (0.11 mmol; 73 %)
gelb-oranges Öl

IR (CDCl₃):

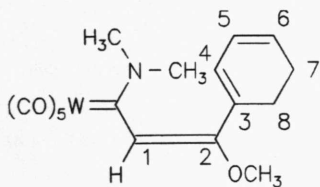
2070 (m), 1965 (m, Schulter), 1930-1870 (s, sehr breit, C \equiv O Carbonyl)

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz (CDCl_3)

$\delta = 6.30$ (d, 1H, H_4 , $^3J_{45} = 5.6$ Hz);
 6.28 (bs, 1H, H_1);
 6.06 (ddt, 1H, H_5 , $^3J_{45} = 5.6$ Hz,
 $^3J_{56} = 9.4$ Hz, $^4J_{57} = 1.5$ Hz);
 5.92 (dm, 1H, H_6 , $^3J_{56} = 9.4$ Hz);
 3.81 (d, 3H, $-\text{NCH}_3$ (Z), $J = 1.0$ Hz);
 3.53 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);
 3.36 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$ (E));
 2.32-2.30 (m, 4H, H_7 und H_8);

 $^1\text{H-NMR}$: 400 MHz (C_6D_6)

$\delta = 6.29$ (d, 1H, H_4 , $^3J_{45} = 5.6$ Hz);
 6.19 (bs, 1H, H_1);
 5.94-5.89 (m, 1H, H_5);
 5.69-5.65 (m, 1H, H_6);
 3.22 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$);
 2.98 (d, 3H, $-\text{NCH}_3$ (Z), $J = 1.0$ Hz);
 2.44 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$ (E));
 2.18-2.13; 2.02-1.96 (2m, 4H, H_7 und H_8);

40 **$^{13}\text{C-NMR}$: 100.6 MHz (CDCl_3)**

$\delta = 244.30$ (C-Carben, $^1J_{\text{W-C(Carben)}} = 88.7$ Hz);
 203.39 (C \equiv O trans, $^1J_{\text{W-CO(trans)}} = 104.0$ Hz);
 198.67 (C \equiv O cis, $^1J_{\text{W-CO(cis)}} = 127.7$ Hz);
 144.55 (C_2 olefin);
 129.75 (C_3 olefin);
 128.45 (C_1 olefin, CH);
 124.53, 123.94, 122.96 (C_4 , C_5 , C_6 , olefin-cyclohexadienyl);
 58.20 (C- OCH_3);
 53.30 (C- NCH_3);
 45.10 (C- NCH_3);
 23.14, 22.90 (C_7 , C_8 , cyclohexadienyl);

^{13}C -NMR-DEPT-Spektrum:

δ = 128.45 (positiv CH);
124.53 (positiv CH);
123.94 (positiv CH);
122.96 (positiv CH);
58.20 (positiv CH_3);
53.31 (positiv CH_3);
45.11 (positiv CH_3);
23.14 (negativ CH_2);
22.90 (negativ CH_2)

MS (EI, 70 eV):

515 ($\text{M}^{+\bullet}$)
487 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{CO}$)
459 ($\text{M}^{+\bullet} - 2\text{CO}$)
431 ($\text{M}^{+\bullet} - 3\text{CO}$)
403 ($\text{M}^{+\bullet} - 4\text{CO}$)
375 ($\text{M}^{+\bullet} - 5\text{CO}$)

7.2.2. Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram 33 mit 1-Dimethylamino-propin**Eduktmengen:**

130 mg (290 μmol) Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram
40.0 mg (480 μmol) 1-Dimethylamino-propin

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit wenige Sekunden bei Raumtemperatur in 5 ml absol. Dioxan
- Chromatographie:
 - Laufmittel: Ether

- Produktfraktion: gelb
- DC: ein gelber Punkt bei $R_f = 0.60$
- Produkt hat sich beim Abziehen des Lösungsmittels zersetzt;

Ausbeute: 66 mg (120 μmol ; 63%)
gelb-braunes Harz

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

δ = keine Auswertung möglich, nur ein
Singulett bei 4.8 ppm weist auf eine am
Carben-Kohlenstoff gebundene
Methoxygruppe hin;

7.2.4. Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram **33** mit Cyclooctin

Eduktmengen:

84 mg (190 μmol) Pentacarbonyl[methoxy-(1,3-cyclohexadien-1-yl)carben]wolfram
120 mg (1.11 mmol) Cyclooctin

Durchführung: s. allg. Vorschrift unter 4.1.1., mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 15 Tage bei Raumtemperatur in 1.0 ml absol. Dioxan
- Chromatographie:
 - Laufmittel: CH_2Cl_2
 - Säulenlänge: 20 cm; Durchmesser: 2 cm
 - Produktfraktion: gelb
 - DC: ein gelber Punkt bei $R_f = 0.88$

Ausbeute: 79 mg (143 μmol ; 75%)
oranger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$: 80 MHz (CDCl_3)

$\delta = 3.0\text{-}2.6$ ppm und $1.9\text{-}1.1$ ppm zwei intensive Multipletts im
Verhältnis 1:2.8; keine Zuordnung möglich;

MS (EI, 70 eV):

Verbindung nicht rein, M^+ für zwei Verbindungen gefunden:

$\text{M}^{+\bullet} = 324.4$ (trimeres Cyclooctin, Hauptkomponente)

$\text{M}^{+\bullet} = 554.1$ (1:1 Addukt, sehr wenig)

KAPITEL 8

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

8.1. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

8.1.1. Vorbemerkungen

Die Messungen werden mit der unter 1.1.6. angegebenen Apparatur durchgeführt. Die Messungen erfolgen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Carbenkomplexes bei 420 nm ($\epsilon = 11170$ l/mol·cm) in absol. Dioxan bei 30°C. Die Diene zeigen bei der Meßwellenlänge keine Absorption, jedoch absorbieren die entstehenden Addukte; dies wird bei der Auswertung berücksichtigt. Es werden für jedes System zwei Doppelbestimmungen mit unterschiedlichen Einwaagen durchgeführt. Die Messungen erfolgen in 0.1 cm Quarzküvetten.

8.1.2. Experimentelles

Man bereitet eine Lösung des Carben-Komplexes in absol. Dioxan in der Weise, daß man mit einem tarierten Schmelzpunktröhrchen eine bestimmte Menge des frisch zubereiteten Carben-Komplexes aufnimmt und in einen ebenfalls tarierten 10 ml Meßkolben gibt und wiegt. Der Meßkolben wird mit thermostatisiertem (30°C), absoluten, frisch abdestillierten Dioxan aufgefüllt. Diese Stammlösung wird je nach Bedarf auf UV-Konzentration verdünnt. Man entnimmt 0.5 bzw. 1.0 ml der thermostatisierten Carbenlösung, gibt diese in ein stickstoffgespültes Präparateglas und versetzt mit 0.5 bzw. 1.0 ml thermostatisierter Dien-

lösung. Die beiden Lösungen werden rasch gut durchmischt und in die mit Stickstoff gesättigte, im Küvettenraum thermostatisierte Küvette gegeben.

Dienlösung:

Die Diene werden unmittelbar vor der Messung kugelrohrdestilliert und zeitgleich mit der kinetischen Messung wird die Reinheit der Diene mittels Gaschromatographie bestimmt (Reinheiten der Diene, siehe **Tabellen 34** (8.3.2.) bzw. **37** (8.4.2) und Kapitel 3. bzw. 5.). Die Diene werden in einen stickstoffgesättigten Meßkolben eingewogen und mit thermostatisiertem Lösungsmittel aufgefüllt.

Auf Einzelheiten zur Bedienung der Meßautomatik wird hier nicht weiter eingegangen.

8.2. AUSWERTUNG

8.2.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die DIELS-ALDER-Reaktion ist eine Reaktion zweiter Ordnung, für verschiedene Anfangskonzentrationen gilt das integrale Zeitgesetz für eine Reaktion 2.Ordnung.

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{B_0 - A_0} \cdot \ln \frac{A_0 \cdot (B_0 - x)}{B_0 \cdot (A_0 - x)} \quad (1)$$

A_0 = Anfangskonzentration der Carbenkomplex-Lösung in [mol/l]

B_0 = Anfangskonzentration der Dien-Lösung in [mol/l]

x = Umsatz in [mol/l]

k_2 = Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung [l/mol·s]

Der Auswertung von UV-Kinetiken liegt das LAMBERT-BEERSCHE-Gesetz zugrunde.

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2)$$

ϵ = Extinktionskoeffizient in [l/mol·cm]

c = Konzentration in [mol/l]

d = Schichtdicke in [cm]

Unter der allgemeinen Annahme, daß sowohl Dien, als auch Dienophil und Addukt bei der Meßwellenlänge absorbieren, kann man das integrale Zeitgesetz 2. Ordnung wie folgt formulieren:

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{B_o - A_o} \cdot \ln \frac{A_o(B_o\epsilon_A - B_o\epsilon_P - A_o\epsilon_A) \cdot d + A_oE_t}{B_o(A_o\epsilon_B - A_o\epsilon_P - B_o\epsilon_B) \cdot d + B_oE_t} \quad (3)$$

Ein großer Überschuß einer Eduktkomponente ($B_o \geq 10 \cdot A_o$) führt zu einem integralen Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung. Überschußkomponente war bei den vorliegenden Messungen das Dien. Berücksichtigt man noch, daß sowohl Carben-Komplex als auch Addukt bei der Meßwellenlänge absorbieren, erhält man folgendes integrales Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung:

$$k_1 \cdot t = \ln \frac{E_o - E_{End}}{E_t - E_{End}} \quad (4)$$

E_{END} = Extinktion nach Reaktionsende

E_t = Extinktion zur Zeit t

E_o = Extinktion zur Zeit $t=0$

$k_1 = k_2 \cdot B_o$

Die Extinktionswerte werden mit Hilfe des Endwertes (Extinktionswert nach Umsatzende) korrigiert.

Die Auswertung der Messungen (Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten) erfolgt mit dem Programm PCKIN2DR von Frau Dr. Braig. Das Programm liefert neben einem Protokoll mit allen wichtigen Daten (u.a. Geschwindigkeitskonstanten) auch einen Plot für die Umsatzkurve $E(t)$ gegen t , sowie die Auftragung $k \cdot t$ gegen t mit Bestgerade, aus deren Steigung der k -Wert abgelesen werden kann.

Ein Beispiel für die Auswertung einer Messung ist in **Abbildung 23** (Abnahme der Extinktion mit der Zeit) und in **Abbildung 24** (Auftragung $k \cdot t$ gegen t) zusehen.

8.2.2. Bestimmung des Substituenteneinflusses

Mit Hilfe der Hammett-Gleichung (Gl. (5)) ist es möglich, polare Effekte auf Reaktionen durch para- und meta-substituierte Aryl-Reste zu untersuchen. Durch den Ausschluß von ortho-Substituenten spielen sterische Wechselwirkungen in der Regel keine Rolle.

$$\log(k_s/k_o) = \rho \cdot \log(K_s/K_o) = \rho \cdot \sigma \quad (5)$$

- ▲ k_s bzw. k_o : Geschwindigkeitskonstanten für substituierte (k_s) bzw. unsubstituierte (k_o) Arylreste;
- ▲ K_s bzw. K_o : Gleichgewichtskonstanten für substituierte (K_s) bzw. unsubstituierte (K_o) Arylreste;
- ▲ σ = Substituentenkonstante

Die Definition der Substituenteneinflüsse (σ -Werte: Gl. (6)) erfolgte von L.P. Hammett über die Substituentenabhängigkeit der Aciditäten von arylsubstituierten Benzoesäuren.

$$\sigma = \log (K_s/K_o) \quad (6)$$

Abbildung 23: Extinktionsabnahme für die Reaktion von Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram (3) mit 2-Phenyl-1,3-butadien (19b) in Dioxan bei 30°C

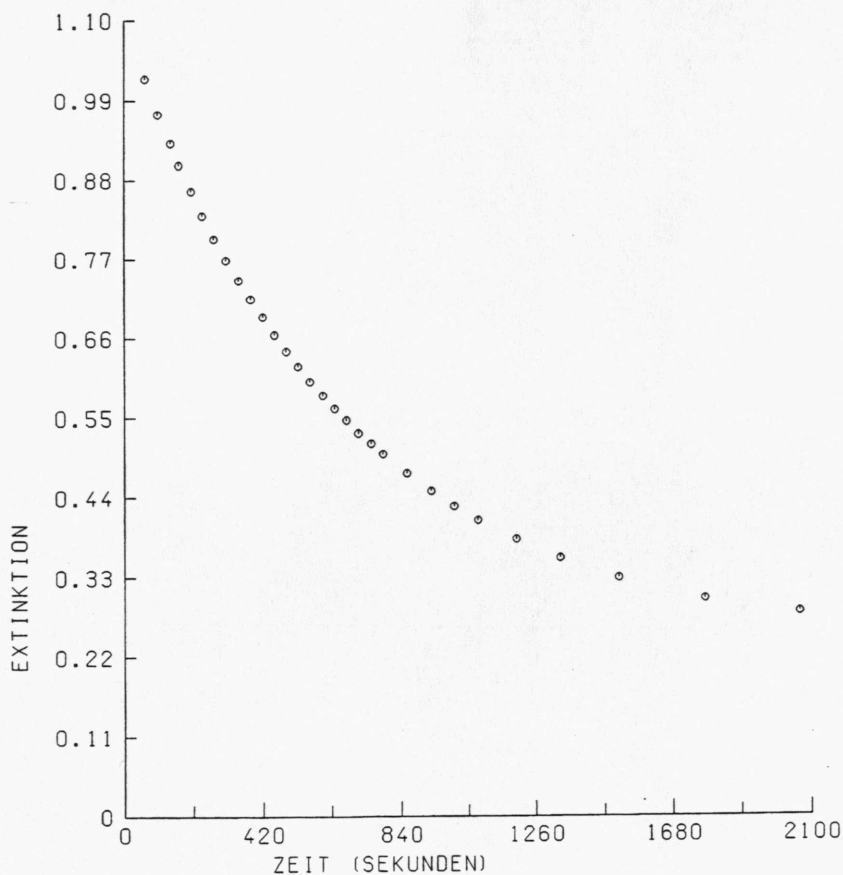
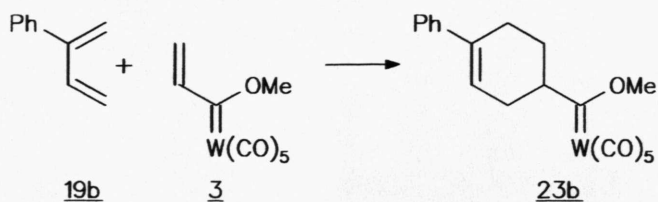
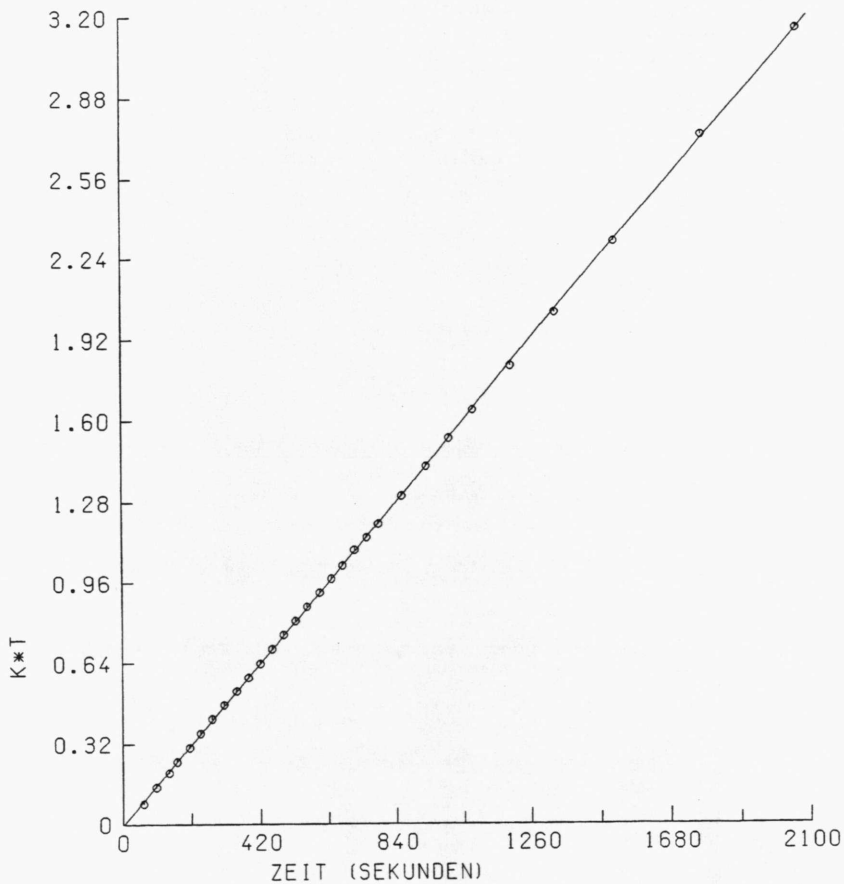


Abbildung 24: Kinetik der Umsetzung von Pentacarbonyl[vinyl-(methoxy)carben]wolfram (3) mit 2-Phenyl-1,3-butadien (19b) in Dioxan bei 30°C
Auftragung $k \cdot t$ gegen t :



UMS. -%: 7.7

95.7

ρ = Empfindlichkeit der untersuchten Reaktion gegenüber dem Einfluß von Substituenten.

Es gilt per Definition für die Aciditäten von Benzoesäuren:

$$\rho = 1$$

Bestimmt man die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion für unterschiedliche Substituenten am Arylrest, so kann man aus der Auftragung von σ gegen $\log(k_s/k_0)$ aufgrund des linearen Zusammenhangs aus der Steigung der Geraden den ρ -Wert bestimmen (vgl. Gl. (5)).

Aus der absoluten Größe des ρ -Wertes und dem Vorzeichen, kann man wiederum Rückschlüsse auf den Übergangszustand und den Mechanismus der Reaktion ziehen (Diskussion der Ergebnisse siehe Allgemeinen Teil 5.2. und 5.3., Hammett-Diagramme siehe 8.3.2. und 8.4.2.)

8.3. ZUSAMMENSTELLUNG DER MEßERGEBNISSE FÜR DIE 1-ARYL-1,3-BUTADIENE 16a BIS 16e

8.3.1. Tabellarische Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl- (methoxy)carben]wolfram 3 mit den trans-1-aryl- substituierten-1,3-Butadienen 16a bis 16e in Dioxan bei 30°C

Tabelle 32: UV-Kinetiken der Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl-(methoxy)carben]wolfram **3 mit den trans-1-Aryl-1,3-butadienen **16a** bis **16e** in Dioxan bei 30°C**

A_0 = Konzentration von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram

B_0 = Konzentration des Diens

Substituent	Messung Nr.	$[A_0]$ $10^3 \cdot [\text{mol/l}]$	$[B_0]$ $[\text{mol/l}]$	Überschuß (Dien)
p-OMe	1	1.664	0.4420	266
	2	1.664	0.4420	266
	3	1.664	0.3273	197
	4	1.664	0.3273	197
p-Me	1	0.850	2.523	594
	2	0.850	3.026	712
	3	0.850	3.741	881
	4	0.850	3.212	756
H	1	1.594	0.7310	459
	2	1.594	0.7310	459
	3	1.594	1.019	640
	4	1.594	1.019	640
m-F	1	1.563	0.8489	543
	2	1.563	0.8489	543
	3	1.563	0.6408	410
	4	1.563	0.6408	410
m-CF₃	1	1.450	0.5189	358
	2	1.450	0.5189	358
	3	1.450	0.6438	444
	4	1.450	0.6438	444

Tabelle 33: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 mit den trans-1-Aryl-1,3-butadienen 16a bis 16e in Dioxan bei 30°C

Substituent	Messung Nr.	$10^4 \cdot k_2$ [l/mol·s]	$10^4 \cdot k_2$ [l/mol·s]	Umsatz linear von-bis [%]
p-OMe	1	2.41	2.57 ± 0.15	10-93
	2	2.44		10-94
	3	2.69		7-89
	4	2.75		8-92
p-Me	1	1.42	1.30 ± 0.06	13-91
	2	1.30		10-87
	3	1.21		10-91
	4	1.27		10-88
H	1	0.92	0.88 ± 0.05	7-92
	2	0.94		2-92
	3	0.85		4-96
	4	0.83		0-96
m-F	1	0.53	0.56 ± 0.03	4-90
	2	0.53		0-89
	3	0.60		2-85
	4	0.59		0-84
m-CF₃	1	0.56	0.53 ± 0.03	9-90
	2	0.55		0-88
	3	0.51		6-92
	4	0.50		1-91

8.3.2. Substituentenabhängigkeit für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit verschiedenen substituierten trans-1-Aryl-1,3-butadienen **16a** bis **16e** in Dioxan bei 30°C

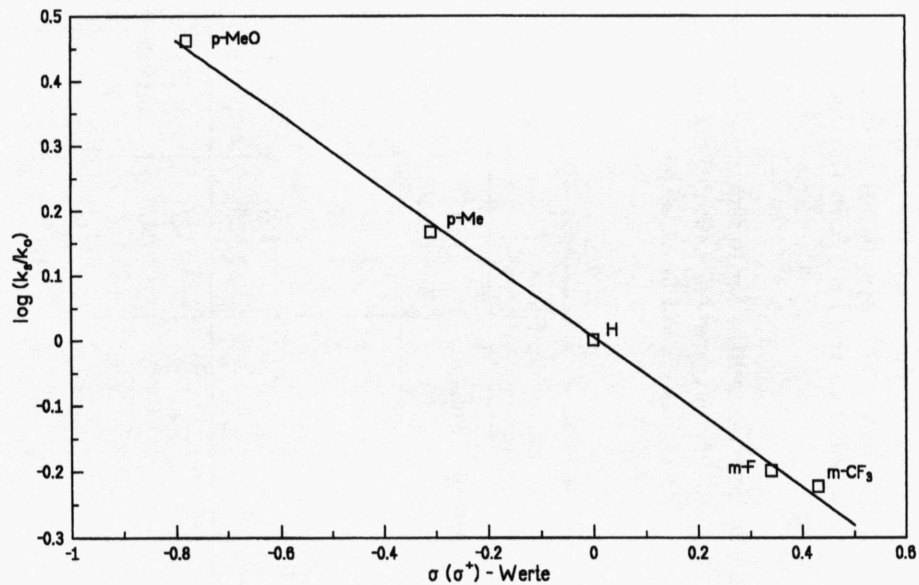
Tabelle 34: Absolute Geschwindigkeitskonstanten, $\log(k_s/k_0)$ -Werte und σ -Werte für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit verschiedenen substituierten trans-1-Aryl-1,3-butadienen **16a** bis **16e** in Dioxan bei 30°C

Substituent	Reinheit Dien [%]	$k_2 \cdot 10^4$ [l/mol·s]	$\sigma(\sigma^+)$	$\log(k_s/k_0)$
p-OMe	98	2.57	-0.78	0.463
p-Me	96	1.30	-0.31	0.167
H	99	0.88	0	0
m-F	99	0.56	0.34	-0.199
m-CF ₃	91	0.53	0.43	-0.223

Korrelationskoeffizient: $r = -0.9987$

ρ -Wert: $\rho = -0.57$

Abbildung 25: Hammett-Plot für die Reaktion der trans-1-Aryl-1,3-butadiene **16a** bis **16e** mit Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** in Dioxan bei 30°C



8.4. ZUSAMMENSTELLUNG DER MEßERGEBNISSE FÜR DIE 2-ARYL-1,3-BUTADIENE 19a BIS 19c

8.4.1. Tabellarische Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl- (methoxy)carben]wolfram 3 mit den 2-Aryl-1,3- butadienen 19a bis 19c in Dioxan bei 30°C

**Tabelle 35: UV-Kinetiken der Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl-
(methoxy)carben]wolfram 3 mit den 2-Aryl-1,3-butadienen
19a bis 19c in Dioxan bei 30°C**

Ao = Konzentration von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram
Bo = Konzentration des Diens

Substituent	Messung Nr.	[Ao] 10 ³ ·[mol/l]	[Bo] [mol/l]	Überschuß (Dien)
p-OMe	1	1.711	0.1840	108
	2	1.711	0.1840	108
	3	1.569	0.1539	98
	4	1.569	0.1539	98
H	1	1.942	0.1935	100
	2	1.942	0.1935	100
	3	1.736	0.2555	147
	4	1.736	0.2555	147
m-CF ₃	1	1.711	0.2425	142
	2	1.711	0.2425	142
	3	1.675	0.2231	133
	4	1.675	0.2231	133

Tabelle 36: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Penta-carbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3 mit den 2-Aryl-1,3-butadienen **19a** bis **19c** in Dioxan bei 30°C**

Substituent	Messung Nr.	$10^4 \cdot k_2$ [l/mol·s]	$10^4 \cdot k_2$ [l/mol·s]	Umsatz linear von-bis [%]
p-OMe	1	382	383 ± 3	24-91
	2	390		22-92
	3	384		15-93
	4	376		18-93
H	1	152	159 ± 3	8-94
	2	159		8-96
	3	162		6-90
	4	162		8-92
m-CF₃	1	66.9	70.1 ± 3.8	7-92
	2	65.7		9-93
	3	72.2		7-94
	4	75.5		9-96

8.4.2. Substituentenabhängigkeit für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram **3** mit verschieden substituierten 2-Aryl-1,3-butadienen **19a** bis **19c** in Dioxan bei 30 °C

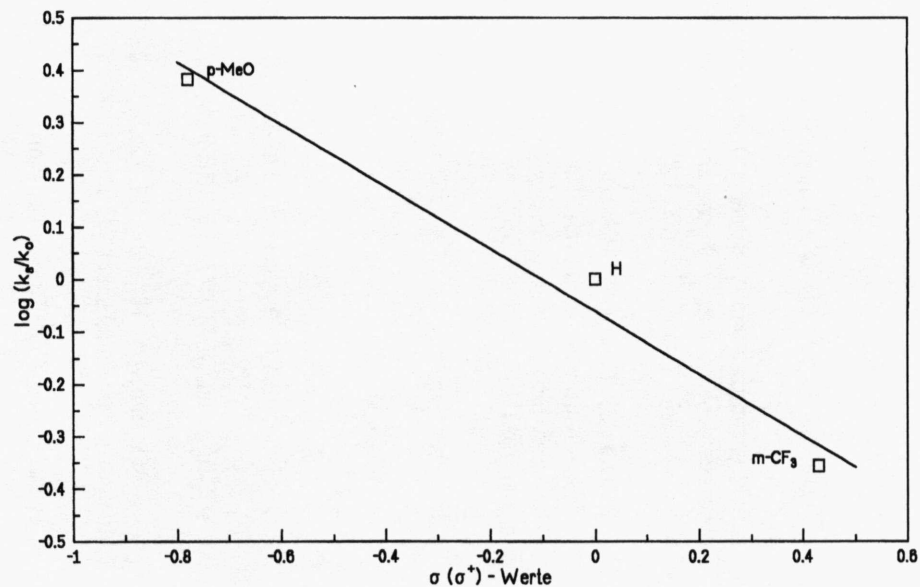
Tabelle 37: Absolute Geschwindigkeitskonstanten, $\log(k_s/k_o)$ -Werte und σ -Werte für die Reaktion von Pentacarbonyl[vinyl-(methoxy)carben]wolfram (**3**) mit verschieden substituierten 2-Aryl-1,3-butadienen (**19a**) bis (**19c**) in Dioxan bei 30°C

Substituent	Reinheit Dien [%]	$k_2 \cdot 10^4$ [l/mol·s]	$\sigma(\sigma^+)$	$\log(k_s/k_o)$
p-OMe	90	383	-0.78	0.382
H	96	159	0	0
m-CF ₃	92	70.1	0.43	-0.356

Korrelationskoeffizient: $r = -0.9895$

ρ -Wert: $\rho = -0.60$

Abbildung 26: Hammett-Plot für die Reaktion der 2-Aryl-1,3-butadiene 19a bis 19c mit Pentacarbonyl[vinyl(methoxy)carben]wolfram 3 in Dioxan bei 30°C



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76**, 645 (1964)
- [2] O.S. Miles und A.D. Redhouse, *Angew. Chem.* **77**, 1142 (1965)
- [3] E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967)
- [4] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, "Organometallchemie", 3. durchgesehene Auflage, 1. korrigierter Nachdruck, S.256, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1993
- [5] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissel, U. Schubert, K. Weiss, *Carbene Complexes in Organic Synthesis, in Transition Metall Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deerfield Beach, Florida 1984
- [6] K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **96**, 573 (1984)
- [7] J.W. Wilson und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **57**, C63 (1973)
- [8] E.O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968)
- [9] J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, 1974 (1971)
- [10] D.W. Macomber, M.H. Hung, M. Liang, A.G. Vermand und P. Madhukar, *Macromolecules* **21**, 1187 (1988)
- [11] C.P. Casey und W.R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **16**, 391 (1977)
- [12] W.D. Wulff und D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6726 (1983)
- [13] I.N. Nazarov, Y.A. Titov und I.A. Kuznetsova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 1412 (1959)

-
- [14] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **31**, 1121 (1966)
- [15] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **31**, 2032 (1966)
- [16] W.D. Wulff, in "Advances in Metal-Organic Chemistry", L.S. Liebeskind (Hrsg.), Jai Press Inc., London 1989
- [17] W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray und D.C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **112**, 3642 (1990)
- [18] S.L.B. Wang und W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **112**, 4550 (1990)
- [19] K.H. Dötz, R. Noack und K. Harms, Tetrahedron **46**, 1235 (1990)
- [20] Th. Albrecht, Dissertation Universität Regensburg, 1992
- [21] A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler und J.C. Daran, J. Organomet. Chem. **323**, 353 (1987)
- [22] D.W. Macomber, M. Liang, P. Madhukar und A.G. Verma, J. Organomet. Chem. **361**, 187 (1989)
- [23] J. Drexler, Dissertation Universität Regensburg, 1984
- [24] T. Holm, Acta Chem. Scand. **17**, 2437 (1963)
- [25] O. Grummitt und E.J. Becker, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 771
- [26] O. Grummitt und F.J. Christoph, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3479 (1951)
- [27] Ch. Rücker, Dissertation Universität München, 1969
- [28] A. Marxer, Helv. Chim. Acta **24**, 209E (1941)

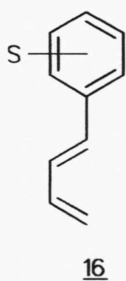
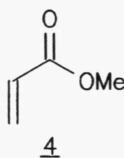
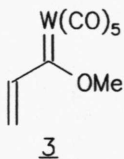
- [29] G.E. Bonvincio, H.G. Arlt, K.M. Pearson und R.A. Hardy, J. Org. Chem. **26**, 2383 (1961)
- [30] J. Mulzer, U. Köhl, G. Huttner und K. Evertz, Chem. Ber. **121**, 2231 (1988)
- [31] E.A. Braude, E.R.H. Jones und E.S. Stern, Soc. 1087 (1947)
- [32] Knorr, D.R.-P. 544388; Chem. Abstr. **26**, 2467 (1932)
- [33] O. Grummitt und J. Splitter, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3924 (1952)
- [34] M.M. Radcliffe und W.P. Weber, J. Org. Chem. **42**, 297 (1977)
- [35] J.J. Eisch und G.R. Husk, J. Org. Chem. **31**, 589 (1966)
- [36] C.A. Stewart, J. Org. Chem. **28**, 3320 (1963);
J. Am. Chem. Soc. **84**, 117 (1962)
- [37] C.S. Marvel und R.G. Woolford, J. Org. Chem. **23**, 1658 (1958)
- [38] H. Normant, Compt. rend. **239**, 1510 (1954)
- [39] D. Seyferth und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **79**, 515 (1957)
- [40] Yu.S. Zal'kind und A.P. Ivanov, J. Gen. Chem. **11**, 803 (1941);
Chem. Abstr. **36**, 3790 (1942)
- [41] Kh.V. Bal'yan, J. Gen. Chem. **24**, 501 (1954); Chem. Abstr. **49**, 6174 (1955)
- [42] A.I. Lebedeva und V.A. Shlyakova, J. Gen. Chem. **19**, 1290 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1054 (1950)
- [43] H.J. Backer und J. Strating, Rec. trav. chim. **53**, 539 (1934)
- [44] C.C. Price, F.L. Benton und C.J. Schmidle, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2860 (1949)

-
- [45] O. Grummitt und H. Leaver, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1595 (1952)
- [46] J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967)
- [47] J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980)
- [48] P. Yates und P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4436 (1960)
- [49] T. Inukai und M. Kasai, J. Org. Chem. **30**, 3567 (1965)
T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **32**, 872 (1967)
T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **35**, 1342 (1970)
- [50] T. Inukai und T. Kojima, J. Org. Chem. **36**, 924 (1971)
- [51] J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem. Ber. **97**, 3208 (1964)
- [52] J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Lett. **7**, 731 (1966)
- [53] I.N. Nazarov, Yu.A. Titov und A.I. Kuznetsova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1270 (1959);
Chem. Abstr. **54**, 1410 (1960)
- [54] F.K. Sheffy und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7173 (1983)
- [55] F.K. Sheffy, J.P. Godschalx und J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4833 (1984)
- [56] V. Yedidia und C.C. Leznoff, Can. J. Chem. **58**, 1144 (1980)
- [57] C.G. Kreiter und V. Formacek, Angew. Chem. **84**, 155 (1972)
- [58] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984, S.381
- [59] F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976)

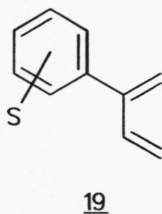
-
- [60] G. Schill, C.U. Priester, U.F. Windhövel und H. Fritz, *Tetrahedron* **43**, 3765 (1987)
- [61] E.J. De Witt, Ch.T. Lester und G.A. Ropp, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2101 (1956)
- [62] Ch. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **113**, 1663 (1980)
- [63] A.T. Bottini und W. Schear, *J. Org. Chem.* **30**, 3205 (1965)
- [64] E.J. Corey und H. Kigoshi, *Tetrahedron Lett.* **32**, 5025 (1991)
- [65] E.J. Corey, persönliche Mitteilung, August 1993
- [66] M. Kawanisi, Y. Itoh, T. Hieda, S. Kozima, T. Hitomi und K. Kobayashi, *Chemistry Lett.*, 647 (1985)
- [67] W.D. Wulff, G.A. Peterson, W.E. Bauta, K.-S. Chan, K.L. Faron, S.R. Gilbertson, R.W. Kaesler, D.C. Yang und Ch.K. Murray, *J. Org. Chem.* **51**, 279 (1986)
- [68] S.R. Gilbertson, C.A. Challener, M.E. Bos und W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **29**, 4795 (1988)
- [69] K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977)
- [70] H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **113**, 193 (1980)
- [71] R. Imwinkelried und L.S. Hegedus, *Organometallics* **7**, 702 (1988)
- [72] K.H. Dötz und I. Pruskil, *Chem. Ber.* **114**, 1980 (1981)
- [73] J. Levisalles, H. Rudler und D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **146**, 259 (1978)
- [74] J. Käsbauer, Dissertation Universität Regensburg, 1980

-
- [75] F. Huber, M. Schmeißer, aus G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, 258 (1960)
- [76] J.S. Meek, R.T. Merrow, D.E. Ramey und S.J. Cristol, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5563 (1951)
- [77] K. Alder, J. Haydn, Ann. **570**, 201 (1950)
- [78] J.E. Mc Murry und W.J. Scott, Tetrahedron Lett. **24**, 979 (1983)
- [79] M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L.R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem., 1894 (1978)

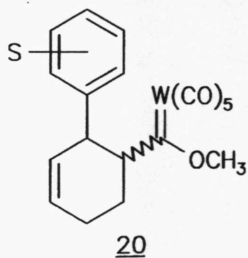
FORMELÜBERSICHT



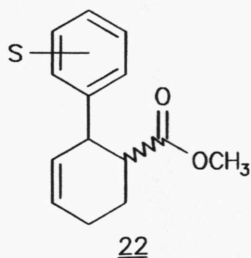
Nr.	S
<u>a</u>	p-OMe
<u>b</u>	p-Me
<u>c</u>	H
<u>d</u>	m-F
<u>e</u>	m-CF ₃

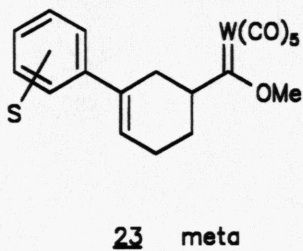
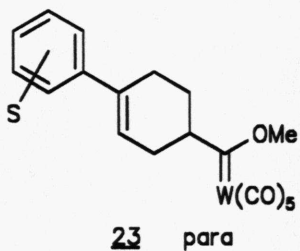
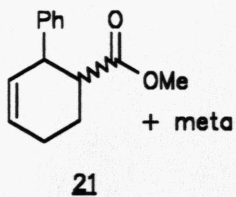


Nr.	S
<u>a</u>	p-OMe
<u>b</u>	H
<u>c</u>	m-CF ₃

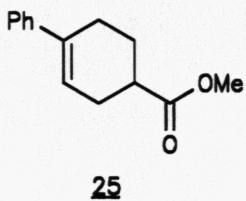


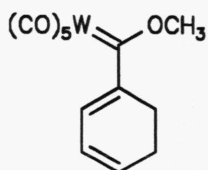
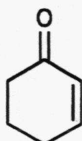
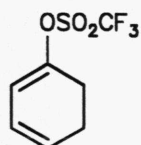
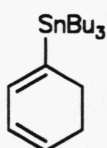
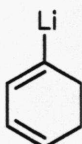
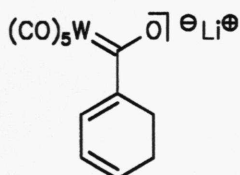
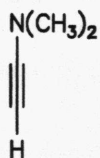
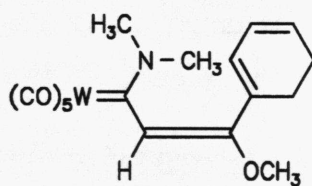
Nr.	S
<u>a</u>	p-OMe
<u>b</u>	p-Me
<u>c</u>	H
<u>d</u>	m-F
<u>e</u>	m-CF ₃





Nr.	S
a	p-OMe
b	H
c	m-CF ₃



3334353637383940